



# Diffusion des dopants dans les dispositifs de la microélectronique : codiffusion de l'arsenic et du phosphore dans le silicium, étude unidimensionnelle et bidimensionnelle.

Nicolas Rodriguez

## ► To cite this version:

Nicolas Rodriguez. Diffusion des dopants dans les dispositifs de la microélectronique : codiffusion de l'arsenic et du phosphore dans le silicium, étude unidimensionnelle et bidimensionnelle.. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2008. Français. NNT : . tel-00353687

**HAL Id: tel-00353687**

**<https://theses.hal.science/tel-00353687>**

Submitted on 16 Jan 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT  
*En vue de l'obtention du grade de*

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PAUL CÉZANNE

Discipline : Sciences des Matériaux pour la Microélectronique et les Nanosciences

*Présentée et soutenue*

*par*

Nicolas RODRIGUEZ

*Le 21 octobre 2008*

DIFFUSION DES DOPANTS DANS LES DISPOSITIFS DE LA  
MICROELECTRONIQUE : CO-DIFFUSION DE L'ARSENIC ET DU PHOSPHORE  
DANS LE SILICIUM MONOCRISTALLIN, ETUDES UNIDIMENSIONNELLE ET  
BIDIMENSIONNELLE.

*Devant le jury formé de :*

<b>M.</b>	B. LEROY	Docteur d'état	<b>Rapporteur</b>
<b>M.</b>	B. GAUTIER	Professeur, INL INSA	<b>Rapporteur</b>
<b>M.</b>	P. COLLOT	Professeur CMP-GC	<b>Examineur</b>
<b>ME.</b>	C. GROSJEAN	Docteur, STMicroelectronics	<b>Examineur</b>
<b>M.</b>	A. PORTAVOCE	Docteur, CNRS	<b>Examineur</b>
<b>M.</b>	C. GIRARDEAUX	Professeur, IM2NP Université Paul Cézanne	<b>Examineur</b>

**à ma femme  
& à mes enfants**

## Remerciements

*J'aimerais tout d'abord remercier Christophe Girardeaux, mon directeur de thèse, sans qui ce travail ne serait jamais arrivé au bout, pour sa disponibilité, ses irremplaçables conseils et son soutien tout au long de ces trois années. Je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance.*

*Mes sincères remerciements vont aux membres du jury. Mr Philippe Collot du CMP-GC qui m'a fait l'honneur de présider le jury. Ma gratitude va à Mr Bernard Leroy et Mr Brice Gautier, qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.*

*Cette thèse s'est déroulée dans le cadre du projet ARTHEMIS-CIMDOPANT avec le soutien financier de l'Europe (FSE). Je remercie Pascal Galand de m'avoir accueilli au sein de la plateforme CIMPACA. J'exprime ma profonde reconnaissance à Rachid Bouchakour pour son accueil au sein de son institut (IM2NP) et à Françoise Sommer pour son accueil au sein de Biophy Research.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Gérald Haller, pour son accueil au sein de son laboratoire industrielle (RCCAL), pour m'avoir guidé tout au long de mon activité; sans lui, ce travail n'aurait pas été possible. Ses conseils avisés ont été les meilleurs encouragements. Je souhaite que notre collaboration reste aussi intense.*

*Merci à Alain Portavoce et à Catherine Grosjean de m'avoir encadré au cours de cette thèse. Les fructueuses discussions que l'on a pu avoir ensemble m'ont permis de réaliser ce travail. Je tiens à remercier Alain pour m'avoir fait découvrir et enseigner la diffusion et pour m'avoir ouvert les yeux sur un autre aspect de la thèse. Je tiens à remercier Catherine pour la confiance et la liberté qu'elle m'a accordée pendant 3 ans.*

*Je tiens à remercier Jérôme Adrian pour m'avoir accepté dans son équipe d'analyses physiques, et pour le soutien et les précieux conseils qu'il a su exprimer tout au long de mon activité. Je tiens à lui témoigner toute mon amitié.*

*Je remercie Valérie Serradeïl pour son soutien au niveau des simulations, Ardechir Pakfar pour son aide et sa disponibilité. Et bien entendu merci à toutes les personnes de l'équipe TCAD. Je ne pouvais finir ce paragraphe sans remercier Julien Delalleau pour sa disponibilité et son précieux aide, c'est à lui que je dois ma formation de base en simulation et que je dois de fabuleuses conclusions dans mes présentations.*

*J'en profite pour remercier Lorenzo Ciampolini pour les fabuleuses manipulations que nous avons réalisé ensemble.*

*Je voudrais remercier toute l'équipe FA pour les moments café et les repas passés ensemble.*

*Je tiens aussi à remercier les personnes qui m'ont gentiment accueilli lors de mes passages à Biophy Research et à l'IM2NP.*

*C'est avec beaucoup de plaisir que je souhaite remercier à présent tous les membres du RCCAL que j'ai côtoyé au cours de ces années.*

*Je voudrais remercier les membres de CIMPACA qui m'ont entouré pendant ces années, et notamment ceux qui ont supporté mes humeurs pendant la rédaction.*

*Je voudrais exprimer ma reconnaissance à deux amis. Benjamin, qui est comme un frère, pour tous les moments et apéros fait ensemble qui m'ont permis de me changer les idées. Et Fabien qui a su m'écouter, me remotiver plus d'une fois et qui m'a appris que la pression ne devait être que dans le verre.*

*Enfin, ma profonde reconnaissance va à ma grand-mère, mes parents, mes frères et ma sœur qui me supporte depuis tant d'années.*

*Je voudrais dédicacer cette thèse à ma femme et à mes enfants : Samantha, Benoît et Denis, moteur de ma vie. Ils m'ont chacun à leur manière fait oublier la thèse et m'ont sans cesse rappelé les choses essentielles de la vie.*

*Je terminerais en adressant mes plus grands remerciements et mon plus grand respect, à ma femme, qui m'a soutenu, qui a fait preuve d'une patience inimaginable et qui m'a montré le chemin de l'Amour. Merci Mon Cœur, pour tout ce que tu m'apportes au quotidien.*

# Sommaire

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>6</b>
<b>CHAPITRE I :     DIFFUSION DES DOPANTS DANS LE SILICIUM : ETAT DE L'ART.....</b>	<b>9</b>
I.1   EQUATIONS DE DIFFUSION .....	9
I.1.1 <i>Equations de Fick</i> .....	10
I.1.2 <i>Force de transport</i> .....	11
I.1.3 <i>Coefficient de diffusion dans un cristal</i> .....	13
I.2   DEFAUTS PONCTUELS DANS LE SILICIUM .....	16
I.2.1 <i>Lacunes, auto-interstitiels et impuretés</i> .....	17
I.2.2 <i>Paires défaut-impureté</i> .....	18
I.2.3 <i>Défauts non chargés</i> .....	18
I.2.4 <i>Défauts chargés</i> .....	18
I.2.5 <i>Réactions entre défauts ponctuels</i> .....	19
I.3   MECANISMES DE DIFFUSION .....	22
I.3.1 <i>Mécanismes lacunaires</i> .....	22
I.3.2 <i>Mécanismes interstitiels</i> .....	23
I.3.3 <i>Mécanisme dit de « Kick-out »</i> .....	24
I.3.4 <i>Fraction <math>f_j</math></i> .....	24
I.4   AUTRES PHENOMENES INFLUENÇANT LA DIFFUSION.....	25
I.4.1 <i>Influence de la précipitation limite des dopants</i> .....	26
I.4.2 <i>Défauts étendus</i> .....	27
I.4.3 <i>Effet à fort dopage</i> .....	31
I.4.4 <i>Effet de percolation</i> .....	32
I.5   CONCLUSION .....	34
<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>36</b>
<b>CHAPITRE II :     TECHNIQUES D'ANALYSE .....</b>	<b>39</b>
II.1   APPROCHE UNIDIMENSIONNELLE : SIMS.....	39
II.1.1 <i>Le principe de la technique SIMS</i> .....	40
II.1.2 <i>La quantification du profil SIMS</i> .....	40
II.1.3 <i>Les spécificités du SIMS et du profil de concentration</i> .....	41
II.2   APPROCHE BIDIMENSIONNELLE : REVELATIONS CHIMIQUES .....	44
II.2.1 <i>Le principe des révélations chimiques</i> .....	44
II.2.2 <i>Les différentes solutions chimiques</i> .....	46
II.2.3 <i>La visualisation des implants après une révélation</i> .....	47
II.3   APPROCHE BIDIMENSIONNELLE : MICROSCOPIE EN CHAMP PROCHE .....	48
II.3.1 <i>AFM</i> .....	49
II.3.2 <i>SCM</i> .....	50
II.3.3 <i>SSRM</i> .....	55
II.4   SIMULATEUR SENTAUROS PROCESS.....	60
II.4.1 <i>Sentaurus Process</i> .....	60
II.4.2 <i>Le modèle de diffusion – Conditions initiales de diffusion</i> .....	61
II.4.3 <i>« Advanced Calibration » pour l'Arsenic et le Phosphore</i> .....	63
II.4.4 <i>Le modèle de diffusion à 5 espèces du simulateur</i> .....	64
II.5   CONCLUSION .....	66
<b>REFERENCES.....</b>	<b>68</b>
<b>CHAPITRE III :     DIFFUSION 1D : CODIFFUSION ARSENIC - PHOSPHORE .....</b>	<b>73</b>
III.1   INTRODUCTION .....	73
III.2   PROCEDURE EXPERIMENTALE .....	74

III.2.1	Description des échantillons .....	75
III.2.2	Description des recuits .....	76
III.2.3	Mesure des concentrations par SIMS .....	77
III.3	RESULTATS .....	78
III.3.1	Résultats SIMS .....	78
III.4	DISCUSSION .....	82
III.4.1	Diffusion « individuelle » de l'arsenic .....	83
III.4.2	Diffusion « individuelle » du phosphore .....	87
III.4.3	Codiffusion arsenic-phosphore .....	89
III.4.4	Mécanismes de codiffusion .....	101
III.4.5	Pertinence des paramètres expérimentaux dans la simulation .....	108
III.5	CONCLUSION .....	114
<b>RÉFÉRENCES .....</b>		<b>116</b>
<b>CHAPITRE IV : DIFFUSION 2D : ETUDES ELECTRIQUES ET REVELATION CHIMIQUE .</b>		<b>119</b>
IV.1	PROCEDURE EXPERIMENTALE .....	119
IV.1.1	Préparation d'échantillons .....	119
IV.1.2	Echantillon de référence .....	130
IV.2	CARACTERISATION ELECTRIQUE EN CHAMP PROCHE .....	131
IV.2.1	Caractérisation de l'échantillon de référence .....	131
IV.2.2	Etude des techniques en champ proche .....	134
IV.3	REVELATION CHIMIQUE ASSOCIEE A UNE TECHNIQUE DE VISUALISATION .....	145
IV.3.1	Caractérisation de l'échantillon de référence .....	145
IV.3.2	Etude de la révélation chimique associée à une technique de visualisation .....	149
IV.4	CONCLUSION .....	155
<b>RÉFÉRENCES .....</b>		<b>157</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>		<b>160</b>

## Introduction générale

La microélectronique, en intégrant davantage de transistors et donc de fonctions sur une même puce, permet à un large public d'accéder à des services plus performants, moins chers et nouveaux : Téléphone portable, ordinateur, multimédia, électronique embarquée... Cette miniaturisation toujours plus poussée est en route depuis plus de trente ans et se poursuit selon un rythme régulier traduit par la loi de Moore : nombre de transistors multiplié par quatre tous les trois ans environ. Cette course vers l'intégration ne consiste pas uniquement à réduire les dimensions géométriques de la grille du transistor, il faut dans le même temps diminuer l'épaisseur d'oxyde de grille, la profondeur des extensions source / drain et faire évoluer de façon optimale les autres paramètres tels que le profil de dopage, la tension de seuil... A des échelles aussi petites, des effets physiques parasites, autrefois sans importance, se trouvent grandement amplifiés. Toute la problématique consiste à trouver des solutions afin de compenser ou de minimiser ces effets tout en continuant de produire des composants plus petits, plus rapides et moins coûteux.

Le dopage des semiconducteurs constitue une étape clef dans la fabrication des composants de la microélectronique. Ce procédé va permettre de conférer à un substrat (le plus souvent du silicium) pur dit intrinsèque des propriétés électriques. Il consiste en l'introduction d'une concentration d'atomes de la colonne III (impuretés de type  $p$ ) ou de la colonne V (impureté de type  $n$ ) dans le réseau cristallin du silicium. Ce dopage est réalisé en deux étapes distinctes : l'implantation ionique et le recuit d'activation. La première technique consiste à accélérer des impuretés dopantes pour les incorporer dans le silicium à une dose et une profondeur précises. La seconde permet de réparer les dommages engendrés par l'implantation ionique et ainsi de restaurer le caractère cristallin du substrat. De plus, le recuit a pour objectif d'activer le dopant en le positionnant sur des sites cristallins du silicium. Ces phases mettent en jeu principalement un phénomène physique appelé la diffusion. Pour fabriquer des jonctions plus fines de type  $p^+/n$  et  $n^+/p$ , la réduction des énergies d'implantation n'est pas suffisante ; il faut aussi réduire les bilans thermiques succédant à ces implantations. Cependant, des phénomènes de diffusion anormaux ont été observés tels que : une accélération de la diffusion pendant une étape d'oxydation, une diffusion transitoire des dopants pendant un recuit même en atmosphère inerte. Ces effets représentent directement l'influence du recuit des défauts générés principalement pendant l'implantation ionique. Cet effet de diffusion anormal est dramatique, car dans la plupart des cas, il donne lieu à une

augmentation du coefficient de diffusion, donc à des profondeurs de jonctions non optimisées. Ces phénomènes sont d'autant plus importants que les concentrations mises en jeu sont grandes (par exemple : dans les zones Sources-Drains pour les transistors à effet de champ, et dans la zone d'émetteur pour un transistor bipolaire). La réduction des bilans thermiques pose aussi un problème d'activation électrique de ces zones fortement dopées. En effet, dans la plupart des cas, les dopants dont les concentrations sont supérieures à leur limite de solubilité (fonction de la température) dans le silicium sont précipités et inactifs entraînant des résistances parasites importantes. Pour cela, seule une compréhension approfondie et une maîtrise des phénomènes physiques de la diffusion permettront la réalisation des profils de dopage et donc des transistors.

Aujourd'hui les principaux dopants de type  $n$  utilisés pour former les zones dopées sont l'arsenic et le phosphore. Leurs mécanismes de diffusion lorsqu'ils sont présents conjointement sont peu connus et à peine maîtrisés. En ce qui concerne l'étude de la diffusion, en général, les informations connues sont obtenues à partir de données unidimensionnelles en profondeur. Or la diffusion latérale a de plus en plus d'importance car elle s'effectue différemment car il y a un effet des contraintes et des interfaces. Le manque de données concernant la répartition des dopants en deux dimensions limite la compréhension de certains phénomènes de diffusion.

Ces travaux de thèse ont pour principal objectif d'étudier la codiffusion de l'arsenic avec le phosphore, au travers d'un outil, la simulation, et de ses modèles prédictifs. Le second objectif de ces travaux est de développer l'étude de la diffusion bidimensionnelle des dopants dans le silicium et de proposer des solutions pour la caractériser.

Nous aborderons dans un premier temps, la théorie classique de la diffusion dans le silicium monocristallin au travers des équations de diffusion. Nous verrons que cette diffusion est liée à la présence de défauts ponctuels dans le silicium. Nous présenterons donc les propriétés nécessaires et essentielles concernant ce type de défauts. Nous verrons les mécanismes qui régissent la diffusion des dopants.

Dans le second chapitre, nous présenterons l'ensemble des techniques expérimentales d'analyse des dopants. Nous détaillerons les spécificités de chaque technique ainsi que leur domaine d'application. Nous insisterons sur l'outil de simulation qui permet une analyse à la fois mono, bi et tridimensionnelle des dopants.



Nous exposerons, au chapitre trois, l'étude de la codiffusion arsenic phosphore. En nous basant sur des connaissances présentées tout au long des précédents chapitres, nous présenterons notre plan d'expérience et les résultats qui en découlent. Nous discuterons des effets de codiffusion et de leurs mécanismes en nous basant sur le modèle de simulation. Nous discuterons des points à développer pour continuer d'une part à améliorer le modèle de simulation et d'autre part pour permettre la validation d'une plus grande diversité de phénomènes physiques intervenant dans la codiffusion arsenic phosphore.

Dans le quatrième chapitre, nous aborderons la diffusion bidimensionnelle, au travers d'un échantillon de référence. Nous développerons les différents protocoles de préparation d'échantillons. Puis nous présenterons l'analyse de l'échantillon de référence avec plusieurs techniques de champ proche électrique (SCM et SSRM) mais aussi avec une technique de révélation chimique associé à une visualisation (MEB et AFM). Nous terminerons ce chapitre en discutant des possibilités et des limites de chacune de ces techniques au travers d'études spécifiques.

## Chapitre I : Diffusion des dopants dans le silicium : Etat de l'art

Les mécanismes, par lesquels diffusent les dopants dans le silicium, sont aujourd'hui bien compris. En raison des fortes énergies d'interactions entre les défauts ponctuels du silicium (auto-interstitiel et lacune) et les dopants en site substitutionnel, la diffusion de ce dopant s'effectue principalement par l'intermédiaire de la migration du complexe dopant-auto-interstitiel [GOSE79] et / ou dopant-lacune [YOSH74, MATH82a]. Dans ce chapitre, nous proposons de rappeler les notions nécessaires et indispensables à la compréhension de la théorie générale de la diffusion des dopants dans le silicium dans le but de contrôler les profils de dopage.

Dans un premier temps, nous présentons les lois de la diffusion en commençant par les équations de Fick, puis nous rappelons la définition du coefficient de diffusion. Nous verrons que la compréhension des phénomènes de diffusion des dopants passe obligatoirement par une bonne connaissance des défauts ponctuels dans le silicium. On rappellera donc quelles sont les structures des défauts intrinsèques présents dans le réseau cristallin du silicium et quelles sont leurs caractéristiques physiques et thermodynamiques. Nous verrons plus précisément les relations entre les défauts ponctuels et la diffusion des impuretés dopantes et comment ces défauts interviennent dans les différents mécanismes à l'échelle atomique de la diffusion. Nous terminerons ce chapitre en abordant d'autres phénomènes qui influencent la diffusion comme les défauts étendus et les effets aux plus fortes concentrations. Par la suite, dans nos expériences le silicium est recouvert d'un oxyde et les recuits sont réalisés en atmosphère neutre à une température supérieure à 950 °C avec une grande montée en température (+ 98 °C / s). Par conséquent nous considérons dans ce manuscrit que tous les défauts ponctuels (chargés ou non) et leurs états de charges sont à l'équilibre avec la surface, donc que la surface est la seule source de défauts. Sauf mention contraire, les équilibres mentionnés sont des équilibres avec la surface.

### I.1 EQUATIONS DE DIFFUSION

Considérons un élément A en solution dans une matrice cristalline (concentration < 1 %), à basse température (température ambiante) l'impureté peut être considérée comme immobile. En revanche, si la température est suffisamment élevée, sous l'effet de l'agitation thermique,

les atomes A sont mobiles et peuvent se déplacer à l'intérieur de la matrice. Ils obéissent alors au phénomène de diffusion : un gradient de potentiel chimique des éléments au sein de la phase entraîne un transport de matière (un déplacement des atomes A) à l'intérieur du solide dans le sens inverse du gradient.

### I.1.1 *Equations de Fick*

En général, les équations de la diffusion sont basées sur les équations classiques établies par Fick. Même si les modèles de diffusion comportent une multitude d'équations plus complexes que ces simples équations, il faut garder à l'esprit qu'elles constituent les fondements de la description du phénomène de diffusion. L'origine de ces fondements vient de la formule de Nernst-Einstein (équation I-1) :

$$J = -\frac{CD}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad \text{équation I-1}$$

Où  $J$  est le flux d'atomes se déplaçant dans le cristal suivant la direction  $x$ ,  $C$  la concentration d'atomes qui se déplacent,  $D$  le coefficient de diffusion pour un mécanisme de migration donné,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\partial \mu / \partial x$  le gradient de potentiel chimique suivant la direction  $x$ .

Le potentiel chimique peut s'exprimer en fonction de la concentration des atomes (équation I-2) [PHI85] :

$$\mu = kT \ln(\gamma C) \quad \text{équation I-2}$$

Avec  $\gamma$  le coefficient d'activité des atomes. Nous sommes dans le cas d'une solution idéale ou fortement diluée. La seule force motrice est le gradient de concentration. Dans le cas simple d'une seule espèce diffusante et aucun autre gradient, le coefficient de diffusion  $D$  est la constante de proportionnalité entre le flux  $J$  d'une particule et le gradient de sa concentration  $C$ . Fick en déduisit sa première équation qui correspond à la formule de Nernst-Einstein pour une solution idéale (équation I-3) :

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla}(C) \quad \text{équation I-3}$$

Le flux étant généralement exprimé en atomes par centimètre carré par seconde ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et les concentrations en nombre d'atomes par centimètre cube ( $\text{at}/\text{cm}^3$ ),  $D$  s'exprime alors en

$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ . On pourra facilement faire l'analogie avec l'équation de la chaleur ( $\vec{J}_Q = -k\vec{\nabla}(T)$ ) ou la loi d'ohm pour le courant électrique ( $\vec{J} = -\sigma\vec{E} = -\sigma\vec{\nabla}(V)$ ).

Le signe négatif traduit simplement le fait que l'impureté migre des zones de forte concentration vers celles de plus faible concentration pour atteindre l'homogénéité des concentrations.

Il est important de remarquer que le flux est une grandeur vectorielle et donc que, dans le cas le plus général (milieu anisotrope),  $D$  est un tenseur. Néanmoins, pour les mécanismes de diffusion dans le silicium qui est un matériau à structure diamant, isotrope en l'absence de déformation, dans ce cas, le coefficient de diffusion  $D$  devient un scalaire. Nous pourrions par la suite, tout en restant dans un cas général, considérer uniquement le cas unidirectionnel pour lequel la loi de Fick se réduit à (équation I-4) :

$$J = -D \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \quad \text{équation I-4}$$

Dans l'hypothèse où aucune particule n'est créée ou détruite, l'évolution temporelle de la concentration  $C$  de la particule dans le volume est égale à la divergence du flux de la particule. C'est la loi de conservation de la masse (équation I-5).

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t) \quad \text{équation I-5}$$

En substituant l'équation I-4 dans l'équation I-5, on obtient l'équation générale de la diffusion (équation I-6) :

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \right) \quad \text{équation I-6}$$

Cette équation I-6 est la seconde équation de Fick. Elle est dite parabolique dans le langage des mathématiques. Elle contient une dérivée du premier ordre en  $t$  et une dérivée réelle du deuxième ordre en  $x$ . Une conséquence de tout cela est que la solution n'est pas réversible dans le temps et n'est donc pas valable pour  $t < 0$ .

### I.1.2 Force de transport

Nous venons de considérer que la force motrice de la diffusion était uniquement le gradient de concentration. En considérant le cas plus général où l'impureté est soumise à des forces

motrices d'origines diverses (gradient de concentration, champ de contrainte, champ électrique, ...) et que sous l'effet de ces forces  $F$  (et de leurs interactions avec le réseau cristallin) l'impureté acquiert une vitesse stationnaire moyenne  $M$ , le flux de transport peut s'écrire (équation I-7) :

$$J_T = C \cdot v = C \cdot M \cdot F \quad \text{équation I-7}$$

Où  $v$  est la vitesse,  $M$  est la mobilité de l'impureté. Le problème général revient donc à identifier la nature des différentes forces et à établir la relation entre force et mobilité. Le flux de concentration en dopants dans une solution non idéale (équation I-8) est la somme du flux d'atomes dans une solution idéale et du flux de transport :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} + C \cdot M \cdot F \quad \text{équation I-8}$$

Le premier terme traduit la contribution du gradient de concentration, alors que le deuxième, renferme la contribution de toutes les autres forces motrices.

Le cas qui nous intéresse particulièrement, est la diffusion d'une espèce chargée dans le cristal d'un semiconducteur en présence d'un champ électrique. Dans ces conditions, la force motrice est le champ électrique  $E$  exprimé en  $\text{V.cm}^{-1}$ , donné par la formule classique (équation I-9) [PLU00] :

$$E = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{E_F^i - E_F}{q} \right) = -\frac{kT}{q} \frac{\partial}{\partial x} \left( \ln \frac{n}{n_i} \right) \quad \text{équation I-9}$$

Avec  $n$  représentant la concentration locale d'électrons libres,  $n_i$  la concentration locale d'électrons intrinsèques,  $E_F^i$  l'énergie de Fermi intrinsèque,  $E_F$  l'énergie de Fermi et  $q$  la charge électrique.

De surcroît, la vitesse des ions s'exprime en fonction de leur coefficient de diffusion dans le cristal en utilisant la relation d'Einstein définie par l'équation I-10 :

$$M = \frac{qD}{kT} \quad \text{équation I-10}$$

Le flux peut donc s'écrire sous la forme (équation I-11) :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} - DC \frac{\partial}{\partial x} \left( \ln \frac{n}{n_i} \right) = -DC \frac{\partial}{\partial x} \ln \left( C \frac{n}{n_i} \right) \quad \text{équation I-11}$$

Cette équation correspond à l'équation générale du flux d'un ion soumis à un gradient de concentration et à un champ électrique induit dans le cristal d'un semiconducteur.

### I.1.3 Coefficient de diffusion dans un cristal

Les coefficients de diffusion des différents dopants varient en fonction de la température. Leurs valeurs expérimentales dans le silicium intrinsèque sont présentées dans la figure I-1. On constate que suivant le dopant, les valeurs expérimentales présentent des différences de plusieurs ordres de grandeurs. Ces valeurs sont obtenues pour du silicium intrinsèque avec des défauts ponctuel neutres, recuit en atmosphère neutre et avec une légère couche d'oxyde. Dans ces conditions, on peut considérer que l'on est à l'équilibre. Cette diversité des ordres de grandeur du coefficient de diffusion reflète simplement les différents mécanismes microscopiques par lesquels un atome peut se déplacer dans le silicium. Ces mécanismes sont intimement liés à la structure atomique (réseau) du silicium et à la position d'équilibre de l'impureté dans le réseau cristallin.

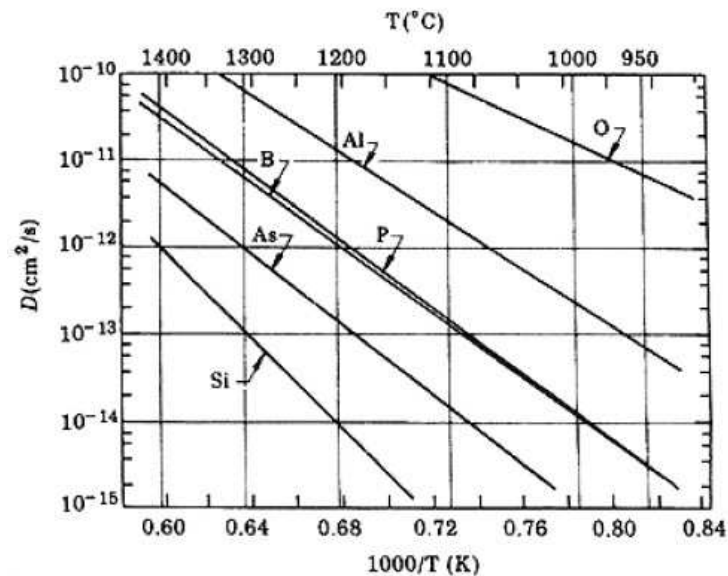


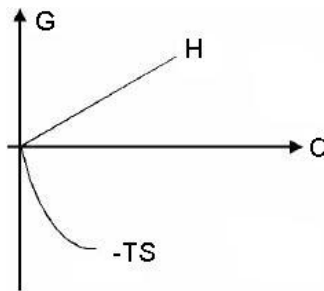
Figure I-1 : Coefficient de diffusion de plusieurs impuretés dans le silicium intrinsèque.

Comme on peut le constater sur la figure I-1, la diffusion est un phénomène activé thermiquement. Les variations expérimentales (échelle macroscopique) des coefficients de diffusion avec la température peuvent en général être décrites par une loi d'Arrhenius de type (équation I-12) :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad \text{équation I-12}$$

$T$  est la température absolue (en Kelvin) et  $k$  est la constante de Boltzmann. Le paramètre  $\Delta G$  s'appelle la différence d'énergie d'activation de la diffusion. Elle correspond à l'enthalpie libre de Gibbs.

Le transport des atomes dans un cristal se fait grâce à la présence de défauts ponctuels dans le réseau atomique de ce cristal. Le défaut ponctuel est une perturbation du réseau cristallin de taille proche de celle d'un atome. Lorsqu'un tel défaut est introduit dans un cristal supposé parfait, l'énergie interne  $H$  du système est augmentée en raison de l'énergie de formation du défaut. De plus, l'introduction de ce défaut induit une augmentation de l'entropie de configuration  $S$  du système, car cette perturbation peut être placée en divers lieux et de diverses façons dans le cristal [QUE88].



**Figure I-2 : Représentation schématisée de la variation d'enthalpie libre ( $G$ ) du système en fonction de la concentration de défauts ( $C$ ) introduit dans le cristal.  $H$  et  $S$  étant respectivement l'énergie interne et l'entropie du système.**

La variation d'enthalpie libre est donnée par la formule suivante (équation I-13) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{équation I-13}$$

Avec  $H$  l'enthalpie,  $T$  la température et  $S$  l'entropie. La présence de défauts ponctuels dans le réseau permet de minimiser l'énergie du cristal jusqu'à une concentration critique pour laquelle l'augmentation de l'énergie interne n'est plus compensée par celle de l'entropie. La concentration de défauts joue un rôle essentiel dans la diffusion des dopants. Les défauts servent de « véhicule » au dopant pour la diffusion. Dans un cristal parfait les atomes ne peuvent pas bouger. On s'attend donc à ce que le coefficient de diffusion dépende du nombre de ces défauts. La figure I-3 montre les deux principaux mécanismes de diffusion. Ils seront décrits dans la partie I.3.1 et I.3.2. Dans le mécanisme lacunaire, figure I-3a, l'atome se

déplace en sautant sur les sites vacants tandis que pour le mécanisme interstitiel, figure I-3b, l'atome se déplace de site interstitiel en site interstitiel.

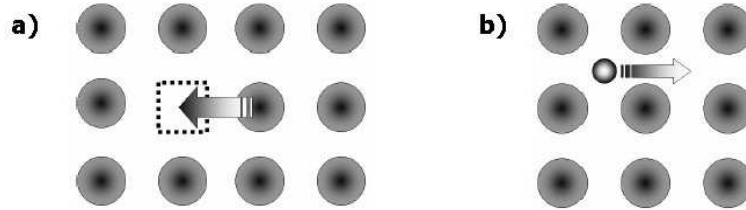


Figure I-3 : Mécanismes de diffusion a) lacunaire et b) interstitiel.

A l'échelle microscopique ou atomique, lorsqu'un défaut migre d'un site d'énergie minimum  $s_1$  vers un autre site  $s_2$  équivalent, il doit franchir la barrière énergétique notée  $\Delta G_m$  sur la figure I-14. Sachant que l'enthalpie libre est la somme de l'enthalpie de migration  $\Delta G_m$  et de l'enthalpie de formation  $\Delta G_f$ , l'enthalpie libre de Gibbs ( $G$ ) du cristal est minimale lorsque l'on se situe sur un site stable (d'énergie minimum),  $s_1$  ou  $s_2$  (situation d'équilibre thermodynamique). A cause de l'agitation thermique, l'atome vibre avec une fréquence  $\nu_0$ , proche de la fréquence de Debye du cristal (de l'ordre de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ). Ce déplacement s'accompagne obligatoirement d'une déformation du réseau cristallin, et donc d'une augmentation de  $G$ . A cause de l'agitation thermique, la particule peut franchir la barrière de potentiel  $\Delta G_m$  qui représente la différence d'enthalpie libre de Gibbs (de migration) du cristal entre sa valeur au point col et celle à l'équilibre. La figure I-4 illustre, en une dimension, ce passage en représentant la variation de l'enthalpie libre de Gibbs  $G$  en fonction de la position du défaut dans le réseau :

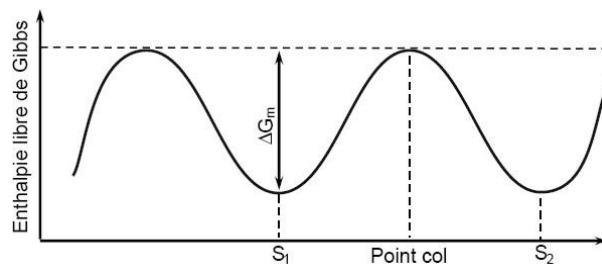


Figure I-4 : Schéma illustrant la variation de l'énergie du cristal en fonction de la position d'une particule.

L'espèce diffusante saute d'un site atomique stable à un autre avec une fréquence  $\nu$ . Cette fréquence  $\nu$  peut s'écrire sous la forme (équation I-14) quand la place est libre (configuration réalisée) :



$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad \text{équation I-14}$$

Pour un mécanisme atomique donné, l'énergie d'activation, ainsi que le terme pré-exponentiel  $D_0$ , peuvent être reliés aux paramètres physiques décrivant le saut élémentaire. Il faut tout d'abord, indépendamment du mécanisme mis en jeu, établir la relation existant entre le coefficient de diffusion (à l'échelle macroscopique) et la fréquence de saut (à l'échelle microscopique). Il est évident que, quel que soit le mécanisme élémentaire, un atome ne peut se déplacer dans un cristal que par une succession de sauts élémentaires. Si ces sauts ont lieu d'une façon aléatoire (chaque saut étant indépendant du saut précédent), on peut montrer que, dans un cristal, le coefficient de diffusion peut s'exprimer de façon générale par l'équation I-15) :

$$D = ga^2\nu C_{\text{configuration}} \quad \text{équation I-15}$$

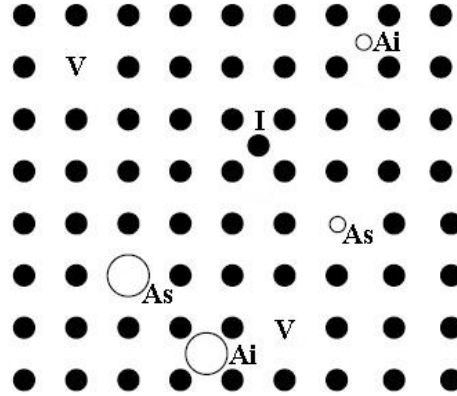
Où  $g$  est un terme géométrique lié au type de cristal considéré,  $a$  est la longueur du saut élémentaire (distance entre  $s_1$  et  $s_2$ ), c'est à dire la distance entre atomes premiers voisins ( $a = 2,35 \text{ \AA}$  pour le silicium) et  $C_{\text{configuration}}$  est la concentration de configuration permettant le saut. Dans la réalité, la succession des sauts atomiques ne se produisent pas d'une façon purement aléatoire, un saut pouvant être corrélé au saut précédent. On introduit alors un facteur multiplicatif correctif  $f$  dans l'équation I-15. Ce facteur de corrélation est compris entre 0 et 1. Sa valeur dépend de la structure du réseau cristallin et du mécanisme atomique de diffusion.

## I.2 DEFECTS PONCTUELS DANS LE SILICIUM

Le silicium est le semiconducteur le plus souvent utilisé en microélectronique. Les substrats de silicium sont monocristallins et principalement orientés {100}. Le silicium possède une structure cubique diamant avec un paramètre de maille égal à environ  $5.43 \text{ \AA}$ . Sa densité atomique est de  $5.10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$  et la distance interatomique est de  $2.35 \text{ \AA}$ . La caractéristique de ce réseau est qu'il est « ouvert », c'est-à-dire avec une faible densité atomique. Les liaisons silicium-silicium sont covalentes entraînant une faible solubilité des impuretés métalliques (de l'ordre de la ppm) sauf pour les impuretés qui font des liaisons covalentes donneurs et accepteurs.

### I.2.1 *Lacunes, auto-interstitiels et impuretés*

On distingue quatre types de défauts ponctuels [PIC04] dans les semi-conducteurs comme le silicium ou le germanium. Ces défauts ponctuels sont illustrés sur la figure I-5.



**Figure I-5 : Représentation schématique des défauts ponctuels dans un réseau carré à deux dimensions (V : lacune, I : auto-interstitiel,  $A_i$  : impureté interstitielle,  $A_s$  : impureté substitutionnelle).**

La lacune notée V (Vacancy en anglais) correspond à un site du réseau vide, sans atome. La formation d'une lacune engendre quatre liaisons pendantes. Ces liaisons pendantes peuvent former de nouvelles liaisons avec les atomes voisins, entraînant des déplacements atomiques des proches voisins aussi appelés relaxation du cristal. Les lacunes peuvent se déplacer sur une longue distance avant de se recombinaison avec un auto-interstitiel, ou d'être capturés par une impureté.

L'auto-interstitiel noté I (self-interstitial en anglais) est un atome de silicium sur un site interstitiel du réseau cristallin du silicium. Les auto-interstitiels peuvent se déplacer sur une longue distance avant de se recombinaison avec une lacune, ou d'être capturés par une impureté.

Le défaut ponctuel, noté  $A_i$ , est une impureté en site interstitiel. Il s'agit d'un atome étranger (différent du silicium), qui occupe un site interstitiel du réseau du silicium.

Le défaut ponctuel, noté  $A_s$ , est une impureté en site substitutionnel. Il s'agit d'un atome étranger, prenant la place d'un atome de silicium sur un site du réseau du silicium.

Ces quatre défauts constituent les briques élémentaires à partir desquelles se construisent d'autres défauts ponctuels comme la bilacune, ainsi que des défauts étendus comme l'agrégat ou la boucle de dislocation. Ces défauts ont toujours revêtu une importance capitale d'un point de vue technologique et scientifique car leur concentration varie au cours des nombreux

procédés de fabrication. La diffusion des dopants est intimement liée à la concentration de ces défauts ponctuels et à la formation de défauts étendus.

### I.2.2 Paires défaut-impureté

En raison de la forte interaction entre l'atome dopant et les défauts ponctuels, dans certains cas, un même défaut X (lacune ou auto-interstitiel) reste au voisinage d'un atome dopant donné A. On peut alors considérer que l'on a une "paire" défaut-impureté AX. Nous nous intéresserons particulièrement à deux types de paires défaut-impureté, l'association d'une lacune avec une impureté (AV) et l'association d'un auto-interstitiel avec une impureté (AI).

### I.2.3 Défauts non chargés

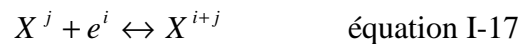
La concentration  $C_{X^0}$  de défauts non chargés (neutres), à l'équilibre (tous les flux sont nuls car ils s'équilibrent), est donnée par l'équation I-16. Cette concentration est indépendante du niveau de Fermi dans le silicium.

$$C_{X^0} = \theta_{X^0} C_S \exp\left(-\frac{\Delta G_{X^0}^f}{kT}\right) \quad \text{équation I-16}$$

$\theta_{X^0}$  est un coefficient du défaut dans le réseau,  $\Delta G_{X^0}^f$  l'enthalpie libre de formation du défaut neutre  $X^0$ ,  $C_S$  est la concentration volumique de sites disponibles dans le réseau cristallin du Silicium.

### I.2.4 Défauts chargés

Les défauts ponctuels peuvent exister sous plusieurs états de charge électrique [FAIR81]. Nous considérons en général que les auto-interstitiels peuvent avoir trois états de charge stables ( $I^0$ ,  $I^+$  et  $I^-$ ) et que les lacunes existent sous la forme de quatre états de charge ( $V^0$ ,  $V^-$ ,  $V^{2-}$ ,  $V^{2+}$ ). Chaque espèce chargée résulte d'une réaction du type équation I-17 :



Où X représente un défaut ponctuel (I, V) dans son état de charge  $j$ ,  $e$  est soit un électron ( $i = -1$ ) ou un trou ( $i = +1$ ). On considère généralement, que les réactions mettant en jeux des électrons (ou trous) sont plus rapides que les réactions chimiques (ions). Par conséquent,

l'équilibre de ces réactions est atteint beaucoup plus rapidement que pour l'ensemble des autres réactions des différents mécanismes de diffusion. La concentration d'un défaut ponctuel chargé s'exprime à l'équilibre (équations I-18), en fonction de  $C_{X^0}$ , du niveau de Fermi et des concentrations locales des porteurs :

$$\begin{aligned}
 C_{I^-} &= C_{I^0} \cdot \exp\left(-\frac{E^{I^-} - E_F^i}{kT}\right) \cdot \left(\frac{n}{n_i}\right) \\
 C_{I^+} &= C_{I^0} \cdot \exp\left(\frac{E^{I^+} - E_F^i}{kT}\right) \cdot \left(\frac{p}{n_i}\right) \\
 C_{V^-} &= C_{V^0} \cdot \exp\left(-\frac{E^{V^-} - E_F^i}{kT}\right) \cdot \left(\frac{n}{n_i}\right) \\
 C_{V^{2-}} &= C_{V^0} \cdot \exp\left(-\frac{E^{V^{2-}} + E^{V^-} - 2 \cdot E_F^i}{kT}\right) \cdot \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 \\
 C_{V^{2+}} &= C_{V^0} \cdot \exp\left(\frac{E^{V^{2+}} + E^{V^+} - 2E_F^i}{kT}\right) \cdot \left(\frac{p}{n_i}\right)^2
 \end{aligned}
 \tag{équations I-18}$$

$$\text{Et sachant que } \frac{n_i}{p} = \frac{n}{n_i} = \exp\left(\frac{\Delta E_F}{kT}\right)$$

Où  $E_F^i$  est l'énergie de Fermi intrinsèque,  $E^X$  est l'énergie du défaut ponctuel  $X$  dans le cristal,  $\Delta E_F$  est la différence d'énergie de Fermi,  $n_i$  est la densité de porteurs intrinsèques,  $n$  et  $p$  sont les concentrations en porteurs libres, électrons et trous respectivement.

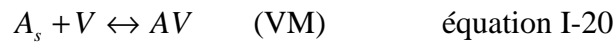
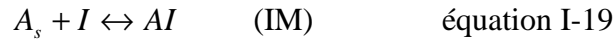
Nous voyons que la concentration de défauts chargés dépend de la position du niveau de Fermi. La variation du niveau de Fermi entraîne la variation de la concentration globale des défauts.

### I.2.5 Réactions entre défauts ponctuels

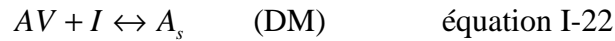
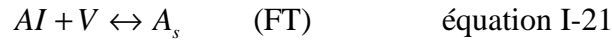
Les réactions entre défauts ponctuels peuvent être classées en quatre catégories, les réactions de formation de paire, les réactions de dissociation, les réactions de changement de site et la réaction de recombinaison. Les réactions suivantes dépendent de la charge du défaut

et de celle du dopant. Elles peuvent être écrites en fonction des différents états de charges, à condition que la charge du dopant et celle du défaut soit compatible.

Pour les réactions de formation de paire, un dopant en site substitutionnel,  $A_s$ , peut réagir avec les défauts ponctuels pour former les défauts associés : paires dopants-auto-interstitiels (équation I-19 notée IM, Interstitial Mechanism en anglais),  $AI$ , et paires dopants-lacunes (équation I-20 notée VM, Vacancy Mechanism en anglais),  $AV$ .

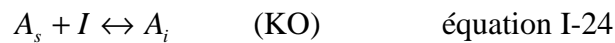
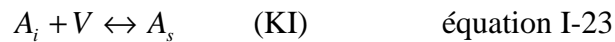


Pour les réactions dissociatives, la paire dopant-défaut se dissocie pour donner un dopant en site substitutionnel (équations I-21 et I-22).

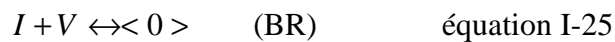


La réaction de Frank-Turnbull (FT), (équation I-21), permet la dissociation d'une paire dopant-auto-interstitiel avec une lacune pour donner un dopant en site substitutionnel. Une autre réaction que nous appellerons réaction de dissociation (DM, Dissociative Mechanism en anglais), (équation I-22), permet la dissociation d'une paire dopant-lacune avec un auto-interstitiel.

Pour les réactions de changement de site, le dopant s'associe avec un défaut ponctuel pour changer de site (équations I-23 noté arbitrairement KI et l'équation I-24 noté KO, Kick-Out en anglais).



La dernière réaction que nous considérerons, est la « réaction de recombinaison » (équation I-25 noté arbitrairement BR) entre une lacune et un auto-interstitiel qui entraîne la « réparation » du réseau cristallin. Où  $\langle 0 \rangle$  dénote un atome de silicium sur un site du réseau cristallin.



Si nous ne sommes pas à l'équilibre, nous avons besoin de prédire l'évolution de la concentration de défauts avec le temps. Les réactions nous permettent de calculer les

concentrations de défauts en fonction du temps si on connaît les concentrations initiales. On définit des taux de réaction. Ce sont, de façon générale, des termes cinétiques de génération-recombinaison,  $(G-R)$ , de chacune des réactions hors équilibre écrites précédemment (équations I-26).  $K^f$  et  $K^r$  sont les coefficients des réactions dans les sens direct et inverse des équations de réaction considérée précédemment.

$$\begin{aligned}
 (G-R)_{IM} &= K_{IM}^f \cdot C_I \cdot C_{A_s} - K_{IM}^r \cdot C_{AI} \\
 (G-R)_{VM} &= K_{VM}^f \cdot C_V \cdot C_{A_s} - K_{VM}^r \cdot C_{AV} \\
 (G-R)_{FT} &= K_{FT}^f \cdot C_V \cdot C_{AI} - K_{FT}^r \cdot C_{A_s} \\
 (G-R)_{DM} &= K_{DM}^f \cdot C_I \cdot C_{AV} - K_{DM}^r \cdot C_{A_s} \quad \text{équations I-26} \\
 (G-R)_{KI} &= K_{KI}^f \cdot V \cdot A_i - K_{KI}^r \cdot A_s \\
 (G-R)_{KO} &= K_{KO}^f \cdot I \cdot A_s - K_{KO}^r \cdot A_i \\
 (G-R)_{BR} &= K_{BR} \cdot (C_I \cdot C_V - C_I^* \cdot C_V^*)
 \end{aligned}$$

Où  $C$  est la concentration de l'espèce en indice,  $C^*$  est la concentration de l'espèce en indice à l'équilibre thermodynamique,  $K^f$  et  $K^r$  sont les coefficients des réactions définis en indice dans les sens direct et inverse respectivement,  $K_{BR}$  est le coefficient de génération-recombinaison de la recombinaison des défauts ponctuels  $I$  et  $V$ .

A l'équilibre  $(G-R)=0$  et le rapport  $\frac{K^r}{K^f}$  est égal à une constante. On retrouve donc les équations d'équilibre I-18.

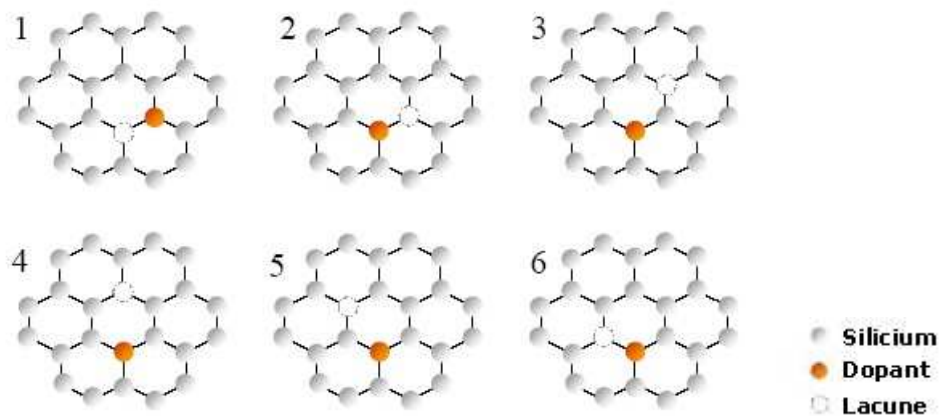
Le modèle que nous allons utiliser considère principalement les réactions de formation des paires dopants-défauts pouvant être déclinées en un grand nombre de réactions qui dépendent des états de charges des défauts et des dopants. Les dopants, qui nous concernent, sont l'Arsenic,  $As$ , et le Phosphore,  $P$ . La diffusion de l'Arsenic et du Phosphore est assistée par des auto-interstitiels,  $I$ , et des lacunes,  $V$ , dans leurs différents états de charges. Les paires dopant-défaut définies par les réactions entre dopants et défauts ponctuels, que nous avons choisis d'utiliser dans le chapitre III, sont pour l'Arsenic :  $AsI$ ,  $AsI^0$ ,  $AsV^0$ ,  $AsV^-$  et pour le Phosphore :  $PI$ ,  $PI^0$ ,  $PV^0$ ,  $PV^-$ ,  $PV^{2-}$ .

### I.3 MECANISMES DE DIFFUSION

Les dopants sont des atomes étrangers au réseau du silicium. Ce sont des impuretés qui jouent le rôle de dopants uniquement si elles se situent sur des sites substitutionnels du réseau. On parle alors de dopants actifs. En position substitutionnelle, dans le silicium monocristallin, on considère que le dopant ne diffuse pas. La diffusion des dopants n'est possible que par un couplage avec un défaut ponctuel intrinsèque du silicium. Ces couplages donnent lieu à des mécanismes complexes de diffusion que nous allons maintenant présenter. Les mécanismes de diffusion découlent des réactions décrites précédemment.

#### I.3.1 Mécanismes lacunaires

La diffusion lacunaire pure (sans couplage) n'est possible que si l'impureté se présente en position de premier voisin d'une lacune. La diffusion s'effectue par échange de sites entre l'impureté et la lacune. Dans ce cas, cette lacune peut ensuite s'éloigner de l'atome d'impureté par échange avec les atomes de silicium voisins. Le processus doit alors se renouveler pour que l'impureté dopante effectue un saut supplémentaire. La diffusion des lacunes est dans le sens opposé à la diffusion des atomes. Ce mécanisme lacunaire pur est décrit par la figure I-6 (schémas 1 et 2). Il est par exemple responsable de la diffusion des espèces substitutionnelles dans les métaux. [SIMM60].



**Figure I-6 : Schéma illustrant en deux dimensions la migration d'un dopant selon le mécanisme lacunaire dans le silicium.**

Le mécanisme est légèrement différent dans le silicium. La lacune reste liée à l'impureté (avec couplage) et c'est le complexe dopant-lacune qui diffuse en tant que tel dans le réseau cristallin du silicium [FAIR77]. La lacune diffuse dans la même direction que l'atome. En

effet, après un premier échange de position, en raison de la forte énergie d'interaction existante entre la lacune et le dopant, la lacune peut se déplacer le long de l'hexagone pour revenir de l'autre côté du dopant et ainsi permettre un nouveau saut. Le flux de dopants, qui en résulte, se dirige dans la même direction que le flux de lacunes. Ce mécanisme nécessite la formation de paires dopant-lacune AV à travers la réaction notée VM (Vacancy Mechanism en anglais), équation I-20.

### I.3.2 Mécanismes interstitiels

Un second mécanisme intervenant dans la diffusion des impuretés dopantes utilise les auto-interstitiels de silicium. La diffusion peut s'effectuer au travers de la paire dopant-auto-interstitiel.

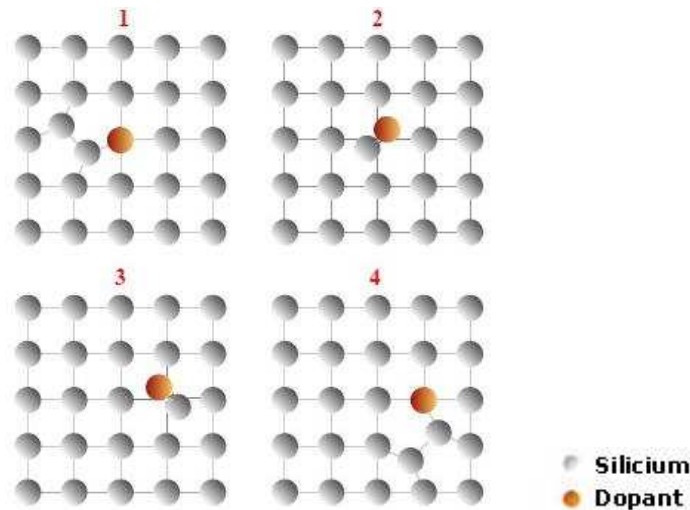


Figure I-7 : Schéma représentant la migration d'un dopant via le mécanisme interstitiel par paire.

La figure I-7 illustre le mécanisme de diffusion par paire assistée par les auto-interstitiels. Quand un auto-interstitiel arrive au voisinage d'une impureté substitutionnelle, il peut interagir avec elle pour former une paire dopant-auto-interstitiel. L'auto-interstitiel et l'atome de dopant se partagent alors un site du réseau. Cette paire peut ensuite diffuser par exemple en suivant la séquence de sauts décrite sur la figure I-7. La formation des paires dopant-auto-interstitiel AI est gérée par la réaction IM (Interstitial Mechanism en anglais), équation I-19, et la dissociation de ces paires dépend de la réaction FT, équation I-21.



### I.3.3 Mécanisme dit de « Kick-out »

Un autre mécanisme de diffusion qui utilise des auto-interstitiels a été proposé. Ce mécanisme est illustré sur la figure I-8. Il a été proposé par Gösele *et al.* [GOSE79, GOSE80] sous le nom de « kick-out ».

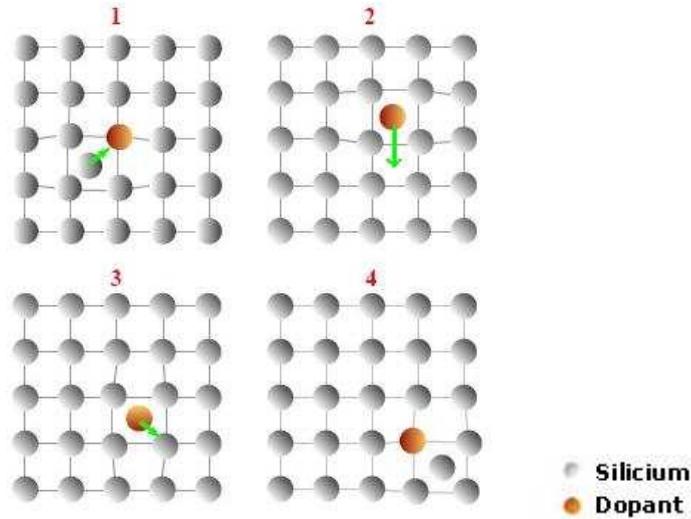


Figure I-8 : Schéma représentant la migration d'un dopant via le mécanisme de kick-out.

Par ce mécanisme, un auto-interstitiel éjecte une impureté substitutionnelle de son site, conduisant à la formation d'une impureté interstitielle. Cette impureté migre rapidement pour, à son tour, repasser en site substitutionnel en délogeant un atome de silicium de son site substitutionnel. Ce mécanisme dépend de la réaction KO, équation I-24.

Il est par ailleurs intéressant de remarquer que le mécanisme de diffusion des paires AI se modélise en utilisant une équation de réaction équivalente à celle du Kick Out (IM et KO), en faisant l'hypothèse que l'impureté reste liée au réseau. De fait, ces deux mécanismes introduits et décrits dans des contextes différents conduisent aux mêmes équations de continuité et il n'est en général pas aisé, ni souvent pertinent, de les distinguer.

### I.3.4 Fraction $f_I$

La diffusion d'un atome dopant, ne peut se faire sans se coupler avec un défaut ponctuel du silicium. La contribution relative pour un dopant donné, de chacun des deux mécanismes lacunaire et interstitiel, est une propriété fondamentale qui permet de prévoir le comportement d'un dopant lors des procédés de fabrication où la présence de l'une ou l'autre des populations de défauts ponctuels peut être favorisée.

Le coefficient de diffusion effectif  $D_A$  du dopant A peut s'écrire comme la somme des coefficients de diffusion pour chacune des différentes contributions.

$$D_A = \sum_X d_{AX} \frac{C_{AX}}{C_A^{tot}} \quad \text{équation I-27}$$

Où X est l'un des types de défauts ponctuels.  $C_{AX}$  et  $d_{AX}$  représentent la concentration et le coefficient de diffusion de la paire AX.  $C_A^{tot}$  est la concentration totale de dopants. On peut définir la proportion d'un des mécanismes utilisés dans la diffusion du dopant en utilisant des coefficients  $f_X$  définis comme :

$$f_X = \frac{d_{AX} (C_{AX}^{eq} / C_A^{tot})}{D_A^{eq}} \quad \text{équation I-28}$$

Ainsi, on peut définir, en considérant uniquement les mécanismes lacunaire et interstitiel, le rapport entre le coefficient de diffusion effectif  $D_A$  hors équilibre et le coefficient de diffusion à l'équilibre thermodynamique des défauts  $D_A^{eq}$ . Ce rapport reflète l'accélération ou le ralentissement de la diffusion du dopant observé lors de recuits hors équilibre comparée à la diffusion à l'équilibre :

$$\frac{D_A}{D_A^{eq}} = f_I \frac{C_{AI}}{C_{AI}^{eq}} + f_V \frac{C_{AV}}{C_{AV}^{eq}} \quad \text{équation I-29}$$

Avec  $f_I + f_V = 1$ .

Les valeurs de  $f_I$  sont définies pour le silicium intrinsèque, pour une charge donnée. Elles varient avec le dopage. Les deux cas extrêmes, pour la diffusion par paire dopant-défaut, ont alors pour signification :

- $f_I = 1$  et  $f_V = 0$  : le dopant diffuse uniquement via le mécanisme interstitiel.
- $f_V = 1$  et  $f_I = 0$  : le dopant diffuse uniquement via le mécanisme lacunaire.

#### I.4 AUTRES PHENOMENES INFLUENÇANT LA DIFFUSION

Au dessus de la limite de précipitation, de nouveaux phénomènes sont à prendre en considération en plus des mécanismes précédents, comme la formation d'agrégats d'auto-interstitiels ou le phénomène de percolation à haute concentration de dopants. Des agglomérats d'auto-interstitiels peuvent se former par échanges d'auto-interstitiels et peuvent

maintenir une forte sursaturation d'auto-interstitiels libres à leur voisinage. Ce type de phénomène influence la diffusion des dopants en créant des puits et des sources d'auto-interstitiels. Par exemple, pour les fortes concentrations de dopants, une très forte accélération de la diffusion est observée. Comme nous l'avons vu précédemment, le coefficient de diffusion du dopant est directement relié à la concentration de défauts ponctuels présents localement. Il est donc important de comprendre l'ensemble des phénomènes physiques pouvant modifier cette concentration locale de défauts. Nous allons donc décrire les particularités de ces mécanismes en insistant, toutefois, sur le fait que ce sont des phénomènes à seuil qui, par conséquent, sont négligeables au-dessous d'une concentration critique.

#### I.4.1 *Influence de la précipitation limite des dopants*

L'un des objectifs pour augmenter les performances des transistors, est d'accélérer la vitesse de commutation de l'état passant à l'état bloqué. Pour cela, il faut réduire verticalement et horizontalement la taille des dispositifs. Pour autant, il ne faut pas réduire la quantité de charges ni dans la source, ni dans le drain, ni dans le canal sous peine de voir la résistance du système croître. On crée donc des charges dans la source, dans le drain et le canal en ajoutant des atomes dopants à la matrice de silicium.

Les concentrations d'atomes dopants ont été plus que centuplées au cours de ces vingt dernières années. Au dessus d'une concentration correspondant à la solubilité limite, des phénomènes de précipitation surviennent. Les atomes dopants réagissent les uns avec les autres ainsi qu'avec le silicium formant des composés ou des agrégats. Une fois incorporés dans ces agrégats, les atomes dopants, n'étant plus en site substitutionnel sur le réseau du silicium, ne fournissent plus de charges. Ils ne sont plus actifs et ne se déplacent plus.

Les doses d'implantation actuelles sont près de la précipitation limite des dopants classiquement utilisés. Malgré les nombreux tests pour trouver d'autres types d'atomes dopants, aucun élément ne permet pour le moment d'augmenter les concentrations de charges, à cause d'une limite de précipitation élevée. Des concentrations très élevées en atomes dopants entraînent, dans les technologies actuelles, une perte de la charge totale, une augmentation de la résistance et une diminution des performances potentielles des transistors. La précipitation limite est à la fois fonction du dopant et de la température (figure I-9). En microélectronique, on utilise le plus souvent une loi d'Arrhenius pour quantifier cette concentration limite :

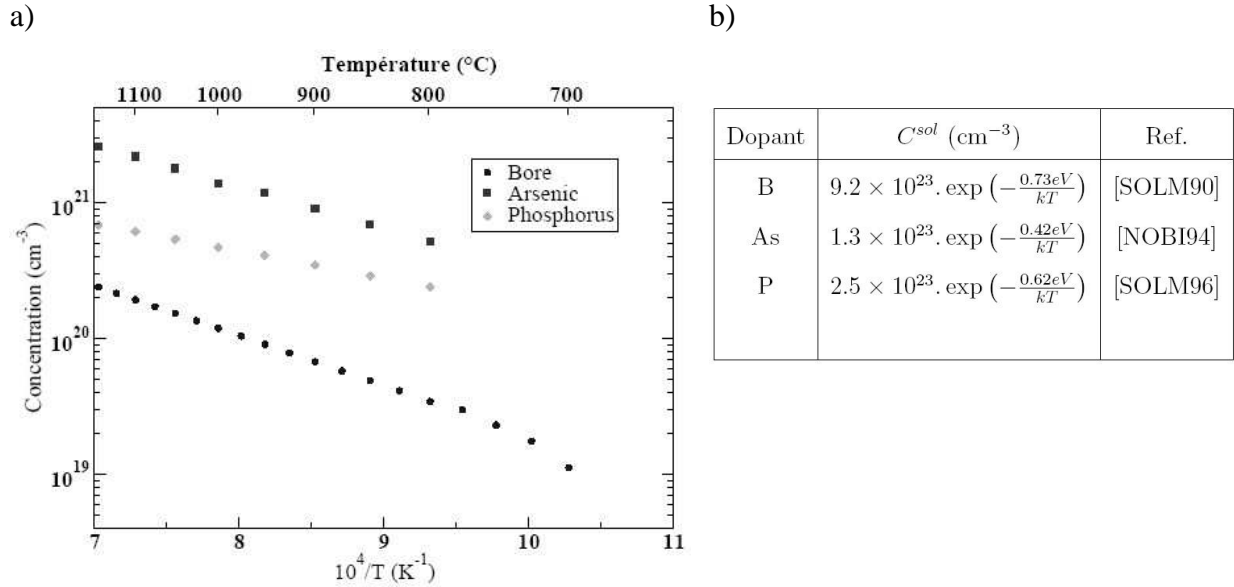


Figure I-9 : Précipitation limite des principaux dopants entre 700 et 1100 °C, a) graphique et b) données [BOUC03].

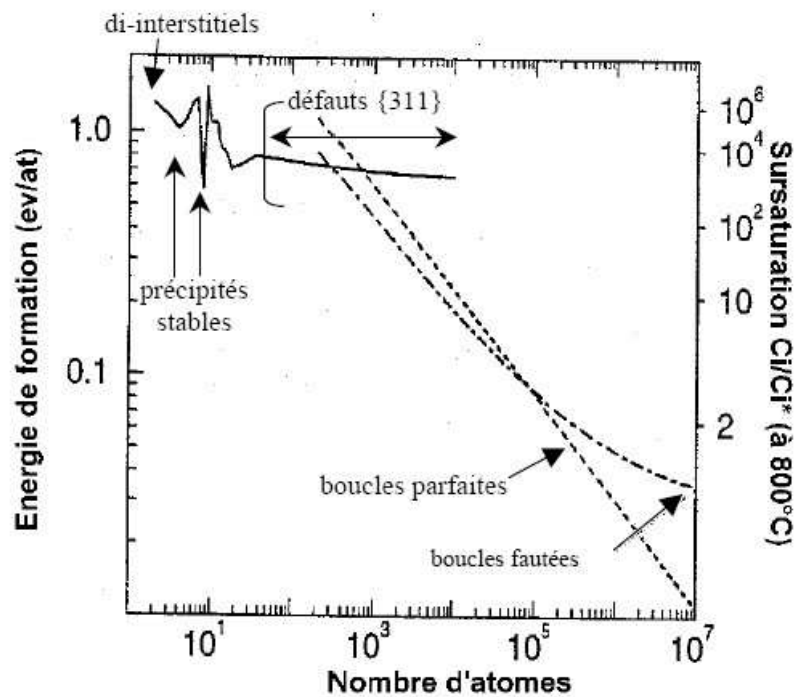
#### I.4.2 Défauts étendus

L'implantation ionique induit la formation de nombreux défauts ponctuels (I et V). Plusieurs scénarios sont alors possibles pour les défauts résiduels lors du recuit d'activation. Certains vont diffuser et se recombiner dans le volume, à la surface du substrat ou encore sur une impureté dans le cristal. D'autres vont former des agglomérats contenant ou non des atomes dopants et ainsi évoluer tout au long du recuit selon la sursaturation résiduelle de défauts dans le matériau. Ces phénomènes peuvent causer la formation de sources ou de puits de défauts ponctuels. Ils vont donc avoir un effet direct sur la diffusion des paires dopant-défaut.

##### I.4.2.1 Effets des agglomérats d'auto-interstitiels

La surface, comme tout défaut étendu, peut être considérée comme un lieu de recombinaison et de formation pour les auto-interstitiels et les lacunes. La recombinaison des défauts ponctuels, en volume ou au voisinage des défauts étendus, est le mécanisme le plus intuitif dans l'évolution de ces défauts. Même si la recombinaison des défauts ponctuels est le mécanisme prédominant après implantation, certains défauts vont subsister en formant des paires mobiles ( $I_2$  ou  $V_2$ ) qui vont soit participer à la sursaturation dans le matériau, soit se regrouper pour former des agglomérats. Les amas lacunaires ne se forment que pour des conditions d'implantations spécifiques (ions lourds et fortes énergies), qui ne correspondent

pas aux conditions usuelles des procédés de fabrication en microélectronique. C'est pourquoi nous ne considérons que les phénomènes mettant en jeu des auto-interstitiels. Trois familles de défauts étendus peuvent être différenciées selon leurs tailles et leurs structures cristallographiques : les petits amas d'auto-interstitiels, les défauts dits {311} et les boucles de dislocations (parfaites ou fautées). On s'aperçoit, sur la figure I-10, que l'énergie de formation pour ce type de défauts décroît à mesure que le nombre d'auto-interstitiels piégés dans le défaut augmente. Ceci a pour conséquence d'amener lentement les petits amas à évoluer en défauts {311} qui vont évoluer à leur tour pour former les boucles de dislocations, lorsque le nombre d'auto-interstitiels piégés augmente (figure I-10).

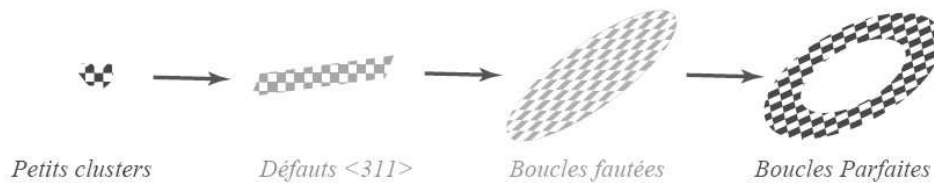


**Figure I-10 : Evolution de l'énergie de formation des clusters d'auto-interstitiels en fonction du nombre d'atomes les composant [LALL05].**

La sursaturation d'auto-interstitiels autour d'un défaut contenant  $n$  auto-interstitiels, noté  $S_s$  est le rapport de la concentration effective d'auto-interstitiels  $C_I$ , sur la concentration en auto-interstitiel à l'équilibre  $C_I^*$ . L'équation I-30 permet de corréler la coalescence des défauts étendus avec, soit la concentration d'auto-interstitiels, soit  $E_f(n)$  l'énergie de formation de l'agglomérat de taille  $n$ .

$$S_s = \frac{C_I}{C_I^*} = \exp\left(\frac{E_f(n)}{kT}\right) \quad \text{équation I-30}$$

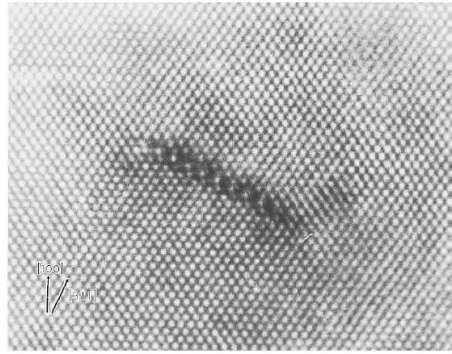
Les petits agglomérats ayant globalement une énergie de formation plus élevée vont se dissoudre pour alimenter les défauts de plus grande taille, plus stables, ayant une énergie de formation moins élevée comme les défauts  $\{311\}$ . Cette évolution peut aller jusqu'à la formation de boucles de dislocations fautées ou parfaites, figure I-11. Ces évolutions des défauts ponctuels modifient la concentration d'auto-interstitiels et de lacunes et donc modifient le coefficient de diffusion des dopants.



**Figure I-11 : Représentation schématique de l'évolution de la structure des défauts au cours du recuit [BOUC03].**

Les petits amas d'auto-interstitiels sont constitués d'un nombre restreint d'auto-interstitiels (entre deux et une dizaine). Les di-interstitiels  $I_2$  sont les précurseurs de la nucléation des auto-interstitiels en défauts étendus. Ainsi ils vont, au cours du recuit, capturer des auto-interstitiels libres et évoluer vers des agrégats énergétiquement plus stables. Cowern [COW99] a déterminé les énergies de formation des agglomérats en fonction du nombre d'auto-interstitiels les composant. De cette manière, il a pu identifier deux configurations préférentielles pour  $n=4$  et  $8$  ( $n$  étant le nombre d'auto-interstitiels) correspondant aux énergies de formation les plus faibles (figure I-10). Même si une limite précise n'a pas été déterminée, nous considérons, en général, qu'au-dessus d'une vingtaine d'atomes, ces amas se transforment en défauts de type  $\{311\}$ .

Contrairement aux petits amas d'auto-interstitiels, les défauts dits  $\{311\}$  ont été identifiés par microscopie électronique en transmission [FER76] (figure I-12). Cette classe particulière de défauts est caractéristique d'une irradiation par électrons ou d'une implantation ionique dans le silicium. Ces défauts ont été appelés les « rod-like defects » (RDLs) et/ou fautes d'empilement  $\{311\}$  [MATT73].



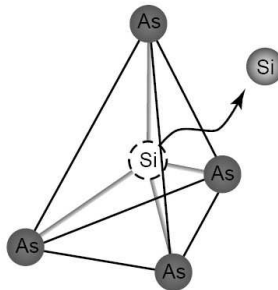
**Figure I-12 : Image des défauts {311} par microscopie électronique à transmission en haute résolution [TAK91].**

Les boucles de dislocations fautées constituent la majorité des défauts de fin de parcours lors d'une implantation (en particulier lors d'implantation amorphisante). Elles sont créées à partir des auto-interstitiels via les défauts {311}. On distinguera les boucles fautées circulaires, aussi appelées boucles de Franck et les boucles parfaites de forme pseudo hexagonale.

#### I.4.2.2 Effets des agglomérats de paires dopants-défauts

Lorsque les concentrations en défauts (auto-interstitiel ou lacune) et en dopants deviennent élevées, des clusters dopants-défauts se forment. Nous allons aborder le cas de la formation d'agglomérats mixtes de dopants et de défauts ponctuels dans le cas du phosphore et de l'arsenic.

Une partie de l'arsenic implanté à forte dose peut ne pas être activée. Il se forme des précipités SiAs au dessus d'une concentration limite d'arsenic dans le substrat [NOBI94].



**Figure I-13 : Mécanisme de formation d'agrégats d'arsenic-lacune d'après [BERD98, FAST02].**

La formation d'agrégats d'arsenic a été étudiée depuis plusieurs années [ROUS98]. L'arsenic interagit fortement avec les lacunes et diffuse principalement via le mécanisme lacunaire. De plus, l'arsenic étant un ion lourd, l'implantation de l'ion  $\text{As}^+$  va générer une large zone amorphe. Au cours d'un recuit la zone amorphe se recristallise, le silicium se met en position substitutionnelle et les défauts ponctuels se mettent en équilibre avec la surface. Un atome de silicium en position substitutionnelle, situé au centre d'un tétraèdre d'atomes d'arsenic peut être éjecté. Il se forme alors un agglomérat de type  $\text{As}_n\text{V}$  (voir figure I-13) [BERD98, FAST02]. Des études théoriques ont montré qu'en forte concentration la formation des agglomérats  $\text{As}_3\text{V}$  [PAND88, RAMA96], et en particulier  $\text{As}_4\text{V}$  [BERD98] énergétiquement plus favorable que celle de l'arsenic isolé en forte concentration As ou de l'amas  $\text{As}_2\text{V}$ .

De la même façon que l'arsenic, le phosphore implanté à forte dose peut ne pas être activé. Il se forme des précipités SiP pour des implantations à des doses situées au dessus d'une concentration limite du phosphore dans le substrat [SOLM96]. Dans cette zone, un atome de silicium en position substitutionnelle, situé au centre d'un tétraèdre d'atomes de phosphore peut aussi être éjecté. Les amas qui se forment dans le cas du phosphore sont de type  $\text{P}_n\text{V}$ .

### I.4.3 Effet à fort dopage

Le nombre de défauts ponctuels présents à l'équilibre change quand le dopage dépasse la concentration des porteurs intrinsèques ( $n_i$ ). Cela modifie donc la quantité des différents états de charge, sachant que la concentration des défauts chargés dépend du niveau de Fermi alors que la concentration des défauts non chargés en est indépendante. Par conséquent, le dopage modifie la quantité totale de défauts ponctuels. Si on définit  $C^-, C^{2-}, C^+, C^{2+}$  comme les concentrations d'un défaut ponctuel donné, lorsque le dopage dépasse la concentration des porteurs intrinsèques et, si on définit aussi  $C_i^-, C_i^{2-}, C_i^+, C_i^{2+}$  comme les concentrations de ce défaut lorsque le dopage est inférieur à la concentration des porteurs intrinsèques, on peut montrer par exemple à l'équilibre que (voir chapitre I.2.4) :

$$\frac{C^-}{C_i^-} = \frac{n}{n_i}, \quad \frac{C^{2-}}{C_i^{2-}} = \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 \quad \text{équation I-31}$$

$$\frac{C^+}{C_i^+} = \frac{p}{n_i}, \quad \frac{C^{2+}}{C_i^{2+}} = \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 \quad \text{équation I-32}$$



Avec  $n$  et  $p$  les concentrations des porteurs libres : électrons et trous.

Par conséquent, la diffusion d'un dopant en particulier va dépendre de la concentration globale des dopants ionisés. La diffusion devient dépendante de la concentration et le gradient de concentration des dopants ionisés implique l'existence d'un champ électrique interne qui ajoute une composante à la diffusion. En supposant tous les dopants ionisés et les défauts ponctuels à l'équilibre thermodynamique, l'équation de diffusion pour un dopant de type  $n$  devient, d'après l'équation I-33 du flux d'un dopant A [POR02] :

$$J = -D_A^* C_A \frac{\partial}{\partial x} \ln \left( C_A \frac{n}{n_i} \right) \quad \text{équation I-33}$$

Si tous les dopants sont ionisés à l'équilibre thermodynamique :

$$J = -h D_A^* \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{avec } h = 1 + \frac{n}{\sqrt{n^2 + 4n_i^2}} \quad \text{équation I-34}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -h D_A^* \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad \text{avec } D_A^* = D_{AX^0}^i + D_{AX^-}^i \left( \frac{n}{n_i} \right) + D_{AX^{2-}}^i \left( \frac{n}{n_i} \right)^2 \quad \text{équation I-35}$$

$D_A^*$  est le coefficient de diffusion du dopant A à l'équilibre

$C_A$  est la concentration du dopant considéré.

$D_{AX^j}^i$  est le coefficient de diffusion intrinsèque (lorsque  $n < n_i$ ) du dopant ionisé ( $A^+$ ) utilisant pour se déplacer le défaut X ayant une charge  $j$ .

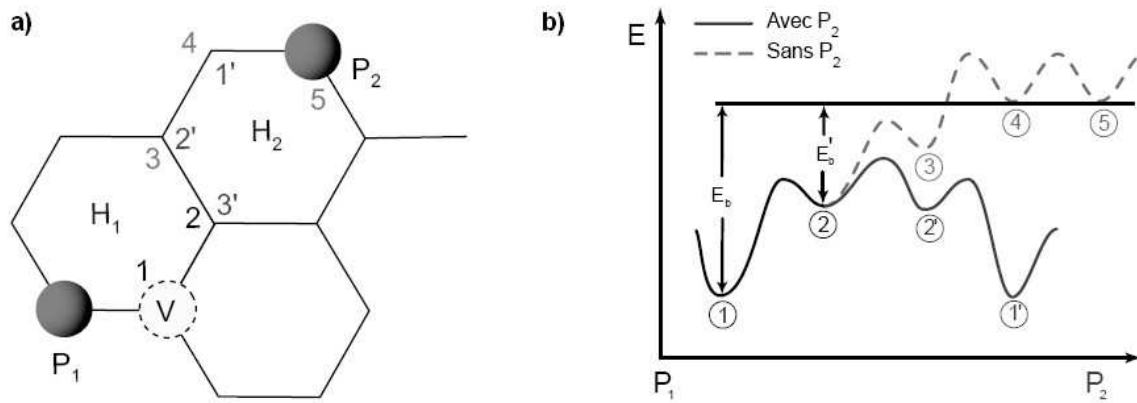
$h$  est le facteur correspondant à l'effet du champ électrique interne. Il varie entre 1 ( $n \ll n_i$ ) et 2 ( $n \gg n_i$ ) et participe toujours à l'augmentation de la diffusion du dopant quelque soit son type  $n$  ou  $p$ .

#### I.4.4 Effet de percolation

Larsen *et al.* [LARS93] ont étudié la variation du coefficient de diffusion des principaux dopants pour de fortes concentrations. Ils observent ainsi un brusque changement de comportement du coefficient de diffusion lorsque la concentration de dopants dépasse une certaine limite. En effet, avant ce seuil, le coefficient suit une loi simple d'Arrhenius. En revanche, au-delà de cette limite, on assiste aussi bien pour l'arsenic que pour le phosphore, à une très forte augmentation du coefficient de diffusion qui suit aussi une loi d'Arrhenius mais

différente de la loi applicable en dessous de la limite de concentration. Mathiot *et al.* [MATH84] ont été les premiers à apporter une explication plausible, basée sur des considérations physiques, en utilisant une théorie dite de percolation.

Pour illustrer ce phénomène de percolation, nous avons choisi le phosphore comme dopant (figure I-14). Mais ce phénomène ne se faisant qu'avec les lacunes, il se produit aussi avec l'arsenic. Pour bien comprendre, examinons le réseau hexagonal du silicium dans le plan (111). Positionnons dans ce réseau, un atome de phosphore, noté  $P_1$ , en site substitutionnel ainsi qu'une lacune (V) en position de premier voisin du phosphore (voir figure I-14). Comme indiqué précédemment, la lacune et le phosphore vont se coupler et échanger leur position. Si la lacune et le phosphore ré-échantent respectivement leur position, on retrouve alors la position initiale et donc il n'y a pas eu diffusion ni de précipitation.



**Figure I-14 : a) Géométrie plane du réseau de silicium dopé au phosphore, séparation de la paire phosphore-lacune (d'après [MATH84]). b) Diagramme de l'énergie potentielle de la paire phosphore-lacune en fonction de la distance phosphore-lacune avec ou sans un autre atome de phosphore en position de cinquième voisin.**

Pour que l'atome de phosphore se déplace véritablement dans la matrice en utilisant la même lacune, il faut que la lacune fasse le tour de l'hexagone  $H_1$ . Cela est possible car la lacune et le dopant ont une forte interaction l'un avec l'autre. La position la plus éloignée pour le couple dopant-lacune se situe en position de troisième voisin [PIC04]. Une fois la lacune passée à la position 3, elle peut alors soit revenir de l'autre côté du phosphore et à nouveau échanger sa position avec le phosphore pour ainsi le faire diffuser, soit passer en position 4 puis 5 et se séparer complètement de l'atome de phosphore pour diffuser seule.

Plaçons-nous maintenant dans le cas d'une très forte concentration de dopants, où la probabilité que l'atome  $P_1$  ait un atome  $P_2$  en position de cinquième voisin n'est plus négligeable. La figure I-14 illustre en deux dimensions cette situation. Une fois la lacune

ayant échangé sa position avec l'atome de phosphore  $P_1$ , elle se retrouve en position de premier voisin. Elle va se déplacer sur l'hexagone  $H_1$  et se retrouver successivement en position de deuxième puis troisième voisin. Mais on peut remarquer, que la position de troisième voisin pour le phosphore  $P_1$  est aussi la position de deuxième voisin pour le phosphore  $P_2$ . La lacune va alors pouvoir se lier plus facilement avec  $P_2$  et se retrouver à nouveau en position de premier voisin (position 1') pour échanger sa position avec  $P_2$ . Une lacune fait diffuser deux atomes de phosphore au lieu d'un. Il faut noter que le phosphore  $P_2$  pourrait être remplacé par un atome d'arsenic, l'effet serait le même.

Le phénomène de percolation est donc un phénomène à seuil, c'est à dire qu'il est totalement négligeable en dessous d'une concentration critique de dopants, mais devient prépondérant dans la diffusion au-delà de cette limite. Le phénomène de percolation peut être modélisé par un facteur d'accélération qui est fonction de la température et du dopant. Ce facteur d'accélération  $F$  est égal à :

$$F = 1 + \left( \frac{C_A}{C_{ref}} \right)^{C_{pow}} \quad \text{équation I-36}$$

Où  $C_A$  est la concentration de dopant  $A$  actif,  $C_{ref}$  est la concentration seuil de déclenchement de l'effet de percolation et  $C_{pow}$  est une constante. Ce facteur affecte à la fois le flux des lacunes et le flux des impuretés substitutionnelles [MATH84]. Le flux correspondant de lacunes est donné par :

$$J_{V^{tot}}^{perc} = F \cdot J_{V^{tot}} = -F \cdot D_{V^{tot}} \frac{\partial C_V^{tot}}{\partial x} \quad \text{équation I-37}$$

$$J_A^{perc} = F \cdot J_A = -F \cdot D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{équation I-38}$$

Où  $J_{V^{tot}}$  est le flux de lacunes et  $J_A$  est le flux de dopant  $A$ , en dehors de l'amas de percolation.

## I.5 CONCLUSION

Nous avons traité au cours de ce chapitre des éléments nécessaires à la compréhension de la théorie classique de la diffusion des dopants dans le silicium. Il est important de garder à l'esprit que ces mécanismes de diffusion mettent en jeu les interactions du dopant avec les

défauts ponctuels présents dans le silicium. A partir des équations de Fick qui sont la base de la diffusion dans le cas des solutions diluées, nous avons défini le coefficient de diffusion dans un cristal pour bien comprendre le principe de la diffusion. Nous avons ensuite présenté les défauts ponctuels dans le silicium qui assurent la diffusion des dopants, et avons fait l'état de l'art des réactions et des mécanismes de diffusion associés à ces défauts ponctuels. Finalement, nous avons abordé le cas, où la concentration de dopants est suffisante pour engendrer de nouveaux phénomènes qui bouleversent complètement le comportement du dopant et amènent à ajouter des équations supplémentaires dans la diffusion. Tous ces mécanismes, effets et équations définis dans ce chapitre, seront utilisés dans le chapitre III pour étudier la codiffusion de l'arsenic et du phosphore, dopants implantés industriellement dans les sources et drains des transistors actuels.

Avant d'aborder le cœur de notre étude, à savoir la codiffusion Arsenic-Phosphore, nous allons décrire les techniques de caractérisation des dopants.

## Références

- [BERD98] M. A. Berding and A. Sher, "Electronic quasichemical formalism: Application to arsenic deactivation in silicon", *Phys. Rev., B* 58(7), 3853 (1998).
- [BOUC03] F. Boucard, "Modélisation de la diffusion des dopants dans le silicium pour la réalisation de jonctions fines", thèse université Louis pasteur Strasbourg, 4283, (2003).
- [COW99] N.E.B. Covern, G. Mannino, P. A. Stolk, F. Roozeboom, H. G. A. Huizing, J. G. M. van Berkum, F. Cristiano, A. Claverie and M. Jaraiz, "Energetics of Self-Interstitial Clusters in Si", *Phys. Rev. Lett.*, 82(22), 4460 (1999).
- [FAIR77] R.B. Fair and J.C.C. Tsai, "A quantitative model for the diffusion of phosphorus in silicon and the emitter dip effect", *J. Electrochem. Soc.*, 124(7), 1107 (1977).
- [FAIR81] R.B. Fair, "Impurity doping processes in silicon", *Appl. Sol. State Science Suppl.* 2B, F.F.Y. Wang editor, north Holland, (1981).
- [FAST02] Pavel Fastenko, "Modeling and simulation of arsenic activation and diffusion in silicon", Ph.D. thesis, University of Washington (2002).
- [FERR76] C.A. Ferreira-Lima and A. Howie, "Defects in electron-irradiated germanium", *Phil. Mag.*, 34(6), 1057 (1976).
- [GOSE79] U. Gösele and H. Strunk, "High-Temperature diffusion of phosphorus and boron in silicon via vacancies or via self-interstitials ?", *Appl. Phys.*, 20, 265 (1979).
- [GOSE80] U. Gösele, W. Frank and A. Seeger, "Mechanism and kinetics of diffusion of gold in silicon.", *Appl. Phys.*, 23, 361 (1980).
- [LALL05] F. Lallement, "Etude, développement et caractérisation de procédés de dopage par plasma appliqués aux technologies électroniques avancées", thèse INSA Lyon, 814, (2005)
- [LARS93] A. Nylandsted Larsen, K. Kyllesbech Larsen, P. E. Andersen and B. G. Svensson, "Heavy doping effects in the diffusion of group IV and V impurities in silicon", *J. Appl. Phys.*, 73(2), 691 (1993).
- [MATH82a] D. Mathiot and J.C. Pfister, "Influence of the nonequilibrium vacancies on the diffusion of phosphorus into silicon", *J. Appl. Phys.*, 53(4), 3053 (1982).

- [MATH84] D. Mathiot and J.C. Pfister, "Dopant Diffusion In Silicon: A Consistent View Involving Nonequilibrium Defects", J. Appl. Phys., 55(10), 3518 (1984).
- [MATT73] M.D. Matthews and S.J. Ashby, "The dynamic observation of the formation of defects in silicon under electron and proton irradiation", Phil. Mag., 27(6), 1313 (1973).
- [NOBI94] D. Nobili, S. Solmi, A. Parisini, M. Derdour, A. Armigliato and L. Moro, "Precipitation, aggregation, and diffusion in heavily arsenic-doped silicon", Phys. Rev., B, 49(4), 2477 (1994).
- [PAND88] K. C. Pandey, A. Erbil, G. S. Cargill, R. F. Boehme and David Vanderbilt, "Annealing of Heavily Arsenic-Doped Silicon: Electrical Deactivation and a New Defect Complex", Phys. Rev. Lett., 61(11), 1282 (1988).
- [PHI85] J. Philibert, "Diffusion et transfert de matière dans les solides", les éditions de physiques, (1985).
- [PIC04] P. Pichler, "Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon", ISBN 3-211-20687-6 Springer-Verlag Wien New York, (2004).
- [PLU00] J. D. Plummer, M. D. Deal and P. B. Griffin, "Silicon VLSI Technology", Prentice Hall, Inc. (2000).
- [POR02] A. Portavoce, "Mécanismes élémentaires de redistribution de l'antimoine au cours de la croissance d'hétérostructures Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>: Diffusion, Ségrégation, Désorption et Effet surfactant", thèse université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille, n°02AIX30060, (2002).
- [RAMA96] M. Ramamoorthy and S. T. Pantelides, "Complex Dynamical Phenomena in Heavily Arsenic Doped Silicon", Phys. Rev. Lett., 76(25), 4753 (1996).
- [ROUS98] P. M. Rousseau, P. B. Griffin, W. T. Fang and J. D. Plummer, "Arsenic deactivation enhanced diffusion: A time, temperature, and concentration study", J. Appl. Phys., 84(7), 3593 (1997).
- [QUE88] Y. Quéré, "Physique des matériaux", éditions Ellipses, Marketing, Paris, (1988).
- [SIMM60] R. O. Simmons and R. W. Ballafi, "Measurements of equilibrium vacancy concentrations in aluminum", Phys. Rev., 117(1), 52 (1960).
- [SOLM90] S. Solmi, E. Landi and F. Bruffaldi, "High-Concentration Boron Diffusion in Silicon: Simulation of the Precipitation Phenomena", J. Appl. Phys., 68(7), 3250 (1990).

[SOLM96] S. Solmi, A. Parisini, R. Angelucci, A. Armigliato, D. Nobili and L. Moro, "Dopant and carrier concentration in Si in equilibrium with monoclinic SiP precipitates", Phys. Rev., B. 53(12), 7836 (1996).

[TAK91] S. Takeda, M. Kohyama and K. Ibe, "Interstitial defects on {113} in Si and Ge line defect configuration incorporated with a self-interstitial atom chain", Phil. Mag., A. 70(2), 287 (1991).

[YOSH74] M. Yoshida, E. Arai, H. Nakamura and Y. Terunuma, "Excess vacancy generation mechanism at phosphorus diffusion into silicon", J. Appl. Phys., 45(4), 1498 (1974).

## **Chapitre II : Techniques d'analyse**

La fabrication d'un circuit intégré à partir d'une plaquette de silicium comprend de nombreuses étapes. L'introduction des dopants, la croissance des isolants et le dépôt des interconnexions métalliques en sont des étapes clés. Chacune de ces étapes peut être contrôlée par une technique de caractérisation. Pour cela, des outils d'analyse performants et adaptés au type de caractérisation sont nécessaires. Dans ce chapitre, nous exposons un état de l'art des techniques de caractérisation des dopants que nous allons utiliser dans la suite de notre étude. Un grand nombre de méthodes différentes ont été développées pour caractériser les dopants [WOL00a]. Nous allons classer ces techniques en deux grandes catégories, qui représentent les différentes dimensions d'analyse possible : le SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) pour les analyses unidimensionnelles, la révélation chimique et la microscopie en champ proche pour les analyses bidimensionnelles. Enfin, nous avons également souhaité aborder dans ce chapitre, l'outil de simulation qui, sans être une technique de caractérisation à proprement parlé, permet de réaliser des distributions modélisées dans les trois dimensions pour peu qu'il soit bien calibré. Pour chaque technique, nous allons présenter les principes et les fondements.

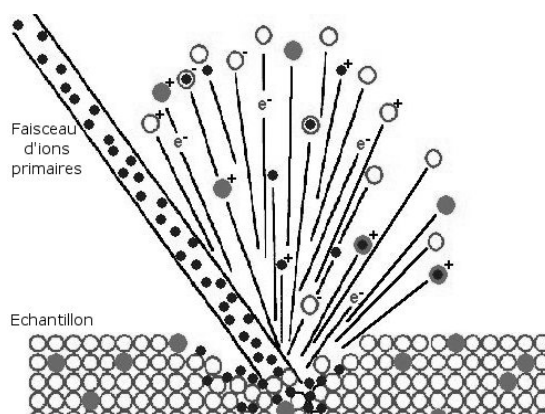
### **II.1 APPROCHE UNIDIMENSIONNELLE : SIMS**

La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires, SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry en anglais) [MAR95, WIL89a] est la technique traditionnelle de caractérisation unidimensionnelle des dopants. Elle donne l'accès à l'analyse isotopique élémentaire. En régime dynamique, elle permet la détermination de profils de concentration à partir de la surface sur des profondeurs réduites de l'ordre de plusieurs micromètres au nanomètre (analyse de couches minces ou de profils de diffusion). En régime statique, la technique permet d'accéder à la composition chimique, des premières couches atomiques. Les analyses SIMS de nos échantillons sont réalisées sur un SIMS dynamique à secteur magnétique de type CAMECA IMS 7f.



### II.1.1 *Le principe de la technique SIMS*

La surface de l'échantillon est érodée par un faisceau d'ions primaires focalisés d'énergie de 500 eV à 15 keV. L'énergie cinétique des ions primaires étant supérieure à l'énergie des liaisons atomiques, les atomes situés à la surface de l'échantillon sont arrachés et expulsés dans le vide [BEN87]. Une partie de ces atomes est ionisée au cours du processus de pulvérisation (ions secondaires). Caractéristiques de l'échantillon, ces ions secondaires sont filtrés en masse par un spectromètre de masse (à secteur magnétique dans notre cas) et comptés à l'aide d'un détecteur pour accéder à la composition de l'échantillon.



**Figure II-1 : Schéma de principe du SIMS dynamique.**

### II.1.2 *La quantification du profil SIMS*

Lors d'une analyse en profil, l'intensité des ions secondaires est enregistrée en fonction du temps de pulvérisation. Un traitement des résultats bruts est nécessaire pour convertir l'intensité en concentration et le temps de pulvérisation en profondeur.

#### II.1.2.1 La conversion de l'intensité en concentration

Dans l'approximation des milieux dilués, la conversion de l'intensité en concentration est obtenue par un facteur de proportionnalité (RSF Relative Sensitivity Factor). En pratique, ce facteur de proportionnalité est déterminé expérimentalement grâce à l'utilisation de standards. Un standard est un échantillon de composition aussi proche que possible de celle de la matrice de l'échantillon à étudier, et contenant une concentration connue de l'élément à mesurer. De l'analyse de ce standard, nous tirons le coefficient de proportionnalité entre l'intensité mesurée et la concentration dans l'échantillon, valable uniquement pour l'élément considéré,

dans cette matrice bien précise. Ce facteur est ensuite utilisé pour quantifier l'échantillon inconnu. Le calcul de la concentration de l'échantillon est donné par l'équation II-1 :

$$C(Z) = RSF \times \frac{S(Z)}{S(\text{référence})} \quad \text{équation II-1}$$

Où  $C(Z)$  est la concentration de l'élément  $Z$  à analyser ;  $S(Z)$  est l'intensité du signal relatif à l'élément  $Z$  ;  $S(\text{référence})$  est l'intensité du signal relatif au standard et RSF est le facteur de proportionnalité.

Il est important de noter que la concentration de l'élément à étudier (le dopant) n'a pas besoin d'être la même dans le standard et dans l'échantillon inconnu aussi longtemps que la composition de la matrice (réseau cristallin du substrat) n'est pas modifiée et que la concentration  $C(Z) \leq 1\%$ . Le taux d'ionisation d'un élément dépend de la matrice dans laquelle il se trouve. Pour une même concentration d'atomes dans deux matrices différentes (un oxyde de silicium et un substrat de silicium par exemple), on obtient deux taux d'ionisation différents : On parle d'effet de matrice.

#### II.1.2.2 La conversion du temps en profondeur

La conversion du temps en profondeur est indépendante de la conversion intensité-concentration. Le temps de bombardement doit aussi être converti en profondeur. La vitesse d'érosion dépend du faisceau primaire et des caractéristiques de l'échantillon. En supposant que la densité du courant du faisceau primaire est stable, la vitesse d'érosion peut être considérée comme constante dans un matériau donné. Pour convertir l'échelle de temps en profondeur, nous mesurons la profondeur du cratère à la fin de l'analyse avec un profilomètre (précision de  $\pm 5$  nm qui dépend de la rugosité de surface de l'échantillon) et en l'associant au temps de gravure total de l'analyse SIMS, on peut calculer la vitesse d'érosion et faire la conversion.

#### II.1.3 Les spécificités du SIMS et du profil de concentration

Le SIMS présente une très bonne sensibilité et convient extrêmement bien à la détection des contaminants et des dopants, d'où son utilisation dans notre étude. Sa limite de détection peut aller jusqu'à  $10^{13} - 10^{16}$  at/cm<sup>3</sup> selon les espèces et les conditions expérimentales, rendant possible la mesure de concentration de l'ordre du ppm-ppb. La résolution en

profondeur peut atteindre, dans des conditions optimales, 2 à 3 nm. Cependant le SIMS est une technique destructive car, lors de l'analyse, on creuse un trou dans l'échantillon de plusieurs centaines de micromètres de côté. La concentration de l'élément à analyser est une moyenne du signal sur l'aire de ce trou. L'analyse SIMS d'un transistor faisant environ 100 nm, présente peu d'intérêt. Cette technique est utilisée pour des études sur pleine plaque. Bien que la résolution en masse accessible en SIMS soit excellente, elle nécessite un réglage très fin afin de pouvoir distinguer deux espèces ioniques différentes. Par exemple, l'ion phosphore  $P^+$  et l'ion  $SiH^+$  ont des masses très voisines et nécessitent d'utiliser un mode haute résolution, avec un pouvoir de séparation plus élevé, pour être correctement distingués.

A cause du bombardement ionique, le profil de concentration obtenu par SIMS n'est pas exactement le profil réel. La distorsion du profil initial peut avoir plusieurs origines :

Lors de l'arrivée des ions primaires sur la surface, les atomes en surface sont éjectés mais d'autres atomes de l'échantillon sont poussés plus en profondeur, provoquant un « mélange » des couches atomiques et modifiant la composition de l'échantillon. C'est l'effet de mixage.

La température de l'échantillon augmente à cause du bombardement ionique, pouvant provoquer la diffusion et la ségrégation des atomes composant l'échantillon.

La rugosité de surface est amplifiée par l'abrasion ionique induisant une déformation du profil de concentration.

Un profil SIMS enregistré, représentant la concentration en fonction de la profondeur, diffère du profil réel. Un profil SIMS, d'une couche uniformément dopée, peut être découpé en trois parties (figure II-2), une partie ascendante (1 sur la figure II-2), un plateau (2 sur la figure II-2) et une partie descendant aussi appelée la queue (3 sur la figure II-2).

La queue du profil SIMS décroît de façon exponentielle avec la profondeur (uniquement dans la partie 3 de la figure II-2). Sa pente en échelle logarithmique est caractéristique de l'élément, de la matrice, ainsi que du faisceau primaire (énergie et ions primaires). On montre que, dans cette partie (3 de la figure II-2), la concentration en surface en fonction du temps ( $C(0,t)$ ) peut s'exprimer comme :

$$C(0,t) = C_0 \exp \left[ \frac{-UY't}{Y \int_0^\infty f(x)dx} \right] \quad \text{équation II-2}$$

Avec  $C_0$  la concentration initiale,  $f(x)$  la distribution atomique en fonction de la profondeur  $x$  (normalisée par rapport à la concentration en surface).  $Y$  et  $Y'$  sont respectivement le rendement d'extraction des atomes de la matrice et de l'élément considéré, et  $U$  est la vitesse d'érosion.

L'équation II-2 prédit bien une décroissance exponentielle constante de la concentration d'un élément donné, dans une matrice donnée, lorsque  $f(x) = 0$ . On remarque que cette décroissance dépend à la fois de l'élément et de la matrice considérés à travers le rapport  $Y'/Y$ .

Un profil SIMS, d'une couche uniformément dopée, peut donc être divisé en trois zones présentées sur la figure II-2. Il est généralement admis que les distorsions du profil dans la zone (1) sont principalement dépendantes de la rugosité de surface et que les distorsions dans la zone (2) sont faibles à cause d'un effet de mélange constant dans le temps. La zone (3) correspond à la zone la plus déformée, on observe une décroissance exponentielle de l'élément analysé, alors que la concentration de cet élément suivant la distribution réelle est nulle à cette profondeur.

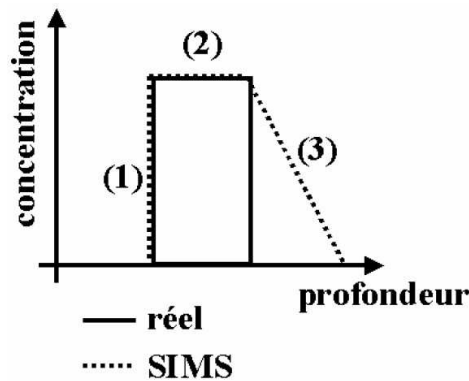


Figure II-2 : Comparaison entre le profil réel et le profil obtenu par SIMS.

Zalm et Vriezema ont développé un modèle théorique permettant de calculer la longueur de la décroissance linéaire ( $\lambda$ ) observée sur les profils SIMS [ZAL92]. D'après ce modèle :

$$I = q \exp\left(\frac{-x}{\lambda}\right) \text{ avec } q = \text{constante} \quad \text{équation II-3}$$

$$\lambda_{SIMS}^2 = \lambda_i^2 + \lambda_b^2 \text{ avec } \lambda_b = K \left[ \frac{n^{1/3} U_0}{<\Delta H_{coh}>} \right]^{1/2} \sqrt{E} \cos \theta \quad \text{équation II-4}$$

L'équation II-4 n'est valable que pour un faisceau d'ions primaires  $C_s^+$ . Avec  $\lambda_{SIMS}$  la longueur de décroissance du profil SIMS,  $\lambda_i$  la longueur de décroissance réelle du profil et  $\lambda_b$  la longueur de décroissance induite par la redistribution atomique due au bombardement ionique.  $K$  est une constante ajustable (paramètre libre permettant d'ajuster le profil) contenant des quantités thermodynamiques qui déterminent l'efficacité de la redistribution induite par le bombardement.  $n$  est la densité volumique des atomes dans la matrice.  $U_0$  est l'énergie de liaison en surface et  $\langle \Delta H_{coh} \rangle$  est la moyenne pondérée des énergies de cohésion de la matrice.  $E$  et  $\theta$  sont respectivement l'énergie et l'angle des ions primaires incidents. Dans les conditions expérimentales choisies pour notre étude, sur un substrat en silicium, pour une énergie de 3 keV, l'angle est de 23.4 ° (détection d'ions secondaires négatifs) et pour une énergie de 1 keV, l'angle est de 45.9 ° (détection d'ions secondaires positifs).

## II.2 APPROCHE BIDIMENSIONNELLE : REVELATIONS CHIMIQUES

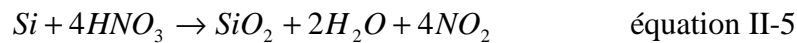
La fabrication des circuits intégrés nécessite des étapes de gravure du silicium par l'utilisation de solutions chimiques. A l'inverse de la fabrication et donc de l'élaboration de motifs, ces mêmes solutions peuvent être utilisées pour révéler sélectivement un matériau ou un type de défauts après fabrication. La révélation chimique est une technique destructive car elle oxyde le silicium et attaque l'oxyde de silicium. La révélation chimique associée à une technique de visualisation est la méthode la plus rapide et la plus simple pour déterminer le profil bidimensionnel de jonctions. Elle donne des informations qualitatives sur la distribution des dopants dans le plan de la surface. Cependant, l'efficacité des solutions chimiques de révélation est très dépendante de la luminosité extérieure, de la variation de température et de l'âge de la solution. De plus, la calibration d'un temps d'attaque standard est difficile. Le temps de révélation est spécifique à chaque échantillon, il dépend du type d'implants présents et de la topographie initiale. La technique de révélation chimique est de plus en plus difficile à utiliser sur les nouvelles technologies car les révélations sont trop agressives par rapport aux faibles dimensions des profils d'implantations.

### II.2.1 *Le principe des révélations chimiques*

La méthode de révélation chimique pour révéler des couches de silicium dopé est apparue à la même période que la fabrication des semiconducteurs [WU79]. Dans notre cas, la

révélation est réalisée par une gravure chimique sélective du silicium. La vitesse de gravure du substrat dépend de la composition de la solution, de la concentration des implants et du type de dopants. En règle générale, les acides et les bases corrosives oxydent le silicium et attaquent l'oxyde de silicium. Les solutions chimiques de révélation des dopants sont composées principalement d'un mélange d'acide fluorhydrique (HF), d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et d'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) [SCH61]. Le mécanisme de réaction durant le procédé de gravure est complexe. Il se déroule en deux étapes : l'oxydation du silicium et le retrait du dioxyde de silicium SiO<sub>2</sub> [CHO02]. Pendant que l'acide nitrique oxyde le silicium, l'acide fluorhydrique enlève l'oxyde de silicium.

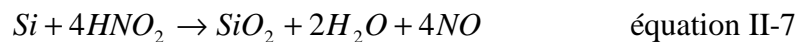
Nous allons décrire les étapes d'oxydation du silicium en solution, dans le cas de l'attaque chimique la plus courante. Le silicium réagit avec l'acide nitrique pour former un dioxyde de silicium, de l'eau et du dioxyde d'azote, mais la réaction est assez lente (équation II-5).



Dans le même temps, le dioxyde d'azote réagit avec l'eau pour former de l'acide nitreux et de l'acide nitrique (équation II-6).



Et l'acide nitreux oxyde aussi le silicium en dioxyde de silicium (équation II-7). L'acide nitreux joue le rôle d'acide oxydant.

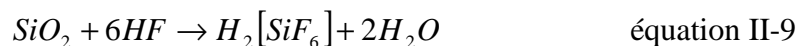


En même temps, en présence d'eau et d'acide nitrique, le monoxyde d'azote réagit pour former de l'acide nitreux (équation II-7).



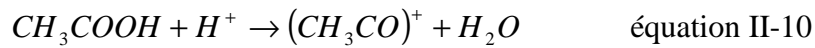
La réaction de l'équation II-7 est beaucoup plus rapide et elle prédomine par rapport à la réaction de l'équation II-5. Cette différence vient du fait que l'ion NO<sub>2</sub><sup>-</sup> de l'acide nitreux est moins stable que l'ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> de l'acide nitrique.

En même temps que le dioxyde de silicium est créé, il est éliminé par l'acide fluorhydrique. Ce mécanisme est décrit par l'équation II-9.



La vitesse de formation / gravure du dioxyde de silicium dépend de la concentration des dopants dans le substrat de silicium. Pour contrôler cette vitesse de réaction un additif est nécessaire. Il s'agit d'un acide organique qui joue le rôle de modérateur d'oxydation. Le plus utilisé est l'acide acétique. Les équations II-10 et II-11 présentent le mécanisme de modulation d'oxydation.

L'acide acétique réagit comme une base pour former de l'eau et un ion carbonique (équation II-10).



Ce dernier va réagir avec l'ion nitreux de l'acide nitreux pour former un produit organo-nitrique (équation II-11). Cela consomme l'acide nitreux ( $HNO_2$ ) nécessaire à l'oxydation du silicium. En ralentissant la formation du dioxyde de silicium, cette étape ralentit la révélation chimique.



### II.2.2 Les différentes solutions chimiques

Il existe un grand nombre de solutions chimiques pour révéler les implants du silicium [MER04, SEM04]. Toutes les solutions contiennent de l'acide fluorhydrique. Plus de la moitié des solutions contiennent de l'acide nitrique. La moitié des solutions sont à base d'acide acétique. Cependant les trois quarts des solutions ont un additif à base de Chrome, de Brome ou de Mercure. Or l'utilisation et la possession de toutes solutions à base de Chrome, Brome et Mercure est strictement interdite sur les sites de STMicroelectronics pour des raisons de santé publique et pour la protection de l'environnement. Par conséquent, toutes les solutions contenant ces constituants n'ont pas été étudiées.

C'est ainsi que nous avons étudié les solutions REV2 et REV4 élaborées et utilisées quotidiennement par le laboratoire de STMicroelectronics. Le *Dash etch* [DAS56] et le *Sopori etch* [SOP84] ont uniquement été testés pour notre étude.

La REV2 est composée de 1 vol HF (50 %), 5 vol  $HNO_3$  (69 %) et 8 vol  $CH_3COOH$  (100 %). Elle révèle les implants fortement dopés en 2 secondes et les faiblement dopés en minimum 4 secondes indépendamment du type de dopant.

La REV4 est composée de 1 vol HF (50 %) et 97 vol HNO<sub>3</sub> (69 %). Elle révèle différemment les zones implantées de type *n* des zones implantées de type *p*. Le temps de révélation est fixé à 15 secondes par le laboratoire de STMicroelectronics pour obtenir des révélations satisfaisantes.

Le Dash etch est composé de 1 vol HF (50 %), de 3 vol HNO<sub>3</sub> (69 %) et de 12 vol CH<sub>3</sub>COOH (100 %).

Le Sopori etch est composé de 36 vol HF (50 %), de 1-2 vol HNO<sub>3</sub> (69 %) et de 20 vol CH<sub>3</sub>COOH (100 %).

La seule différence entre les solutions est la proportion des trois acides dans la solution finale. En fonction de ces proportions, la sélectivité chimique est plus ou moins rapide et elle est plus ou moins sensible au dopage. Cela montre l'intérêt de faire des calibrations des vitesses de réaction en fonction des concentrations, pour chaque solution.

### II.2.3 *La visualisation des implants après une révélation*

La révélation chimique attaque plus ou moins rapidement la surface du silicium. Mais elle doit être couplée à des techniques de visualisation de part les dimensions des zones que l'on doit révéler. L'observation de l'attaque de la surface se fait par microscopie pour identifier et visualiser les zones gravées. Le choix de la méthode de visualisation dépend du type de jonction révélée. La visualisation peut se faire par MEB (Microscope Electronique à Balayage) [GON95], MET (Microscope Electronique à Transmission) [ROB85, NEO97], ou encore par AFM (Atomic Force Microscopy en anglais) [RAI94]. Après la visualisation, il faut corrélérer le profil topographique avec le profil des implants en comparant les images de la topographie avec les schémas d'implantation.

Pour la visualisation par MET, les différences d'épaisseurs sont détectées. Une conversion de l'épaisseur en concentration nécessite des calculs et une bonne connaissance des mécanismes du MET pour prendre en compte les effets et les contraintes dus à la faible épaisseur de l'échantillon. Avec le MET, il est possible d'obtenir des lignes d'iso-concentration avec une grande résolution spatiale (5 nm).

La visualisation en MEB est beaucoup plus utilisée car elle est moins contraignante au niveau de la préparation d'échantillons, de l'utilisation de la technique et pour l'interprétation des images. Des différences de topographie et d'épaisseur sont détectées. La résolution



spatiale est limitée par la « faiblesse » des contrastes observés entre les zones de différentes épaisseurs. La visualisation par MEB apporte des informations qualitatives sur la distribution des dopants.

La visualisation par AFM présente une très grande résolution en profondeur d'attaque, inférieure à l'Angstrom, des différences de topographie. Une des limitations de la visualisation par AFM est la faible taille des zones observées (maximum 100 x 100  $\mu\text{m}$ ). La visualisation AFM donnera des mesures quantitatives des tailles caractéristiques de la distribution des dopants.

### **II.3 APPROCHE BIDIMENSIONNELLE : MICROSCOPIE EN CHAMP PROCHE**

Toutes les techniques de microscopie en champ proche utilisent le même principe de fonctionnement : une pointe balaye la surface de l'échantillon et un signal caractéristique de l'interaction pointe / surface est enregistré. Ces techniques diffèrent par le type de signal mesuré. Leur haute résolution spatiale positionne les techniques de champ proche comme un candidat idéal pour la caractérisation 2D (bidimensionnelle) des dopants. Selon le type de données à analyser, différentes techniques de champ proche peuvent être utilisées [COL04].

La microscopie à force atomique, AFM (Atomic Force Microscopy en anglais), analyse l'état de surface d'un échantillon, sa topographie, sa rugosité, [BIN82, BIN86].

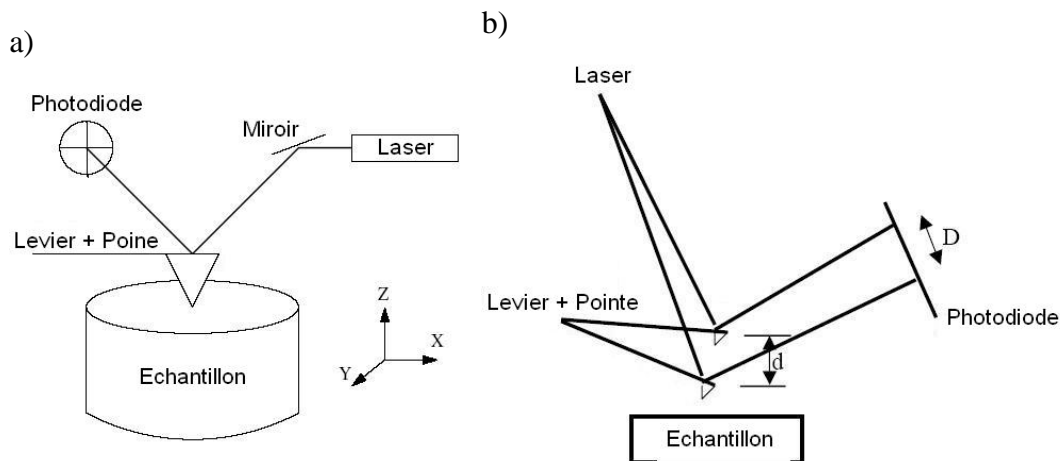
La SCM (Scanning Capacitance Microscopy) image le profil bidimensionnel des dopants des semiconducteurs, en mesurant les faibles variations de capacitance [MAT85, WIL89b]. Dans ce manuscrit nous nommons la capacitance comme la capacité en mode dérivé ( $dC/dV$ ).

La SSRM (Scanning Spreading Resistance Microscopy) mesure la résistance de la surface d'un échantillon. Il est principalement utilisé pour tracer le profil bidimensionnel des dopants dans les semiconducteurs [WOL00b].

Nos échantillons ont été caractérisés par champ proche sur un appareil Veeco de type D3100 avec un nanocontrôleur de type IIIa.

### II.3.1 AFM

Nous avons utilisé le microscope en champ proche en mode tapping pour les analyses AFM et en mode contact pour celles SCM et SSRM. Dans nos analyses AFM topographiques, la pointe balaie la surface de l'échantillon en mode tapping. Le mode tapping (ou intermittent) est basé sur une percussion de la surface à analyser par la pointe qui vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Lorsqu'elle s'approche suffisamment près de la surface, la force d'interaction pointe-échantillon entraîne une modification de l'amplitude de vibration de la pointe (d). La surface est imagée en ajustant la distance pointe-échantillon afin de maintenir constante la valeur de l'amplitude de vibration. La topographie de la surface entraîne une modification de l'amplitude de vibration de la pointe (d) qui se traduit par une variation de la réflexion du faisceau laser (D) sur le détecteur composé d'une photodiode (figure II-3). L'AFM n'est pas une technique destructive à condition que les forces d'appui ne soient pas trop fortes.



**Figure II-3 : a) Schéma de principe de l'AFM et b) illustration de la relation entre la modification de l'amplitude de vibration de la pointe (d) et le déplacement (D) du faisceau laser sur le détecteur.**

La sensibilité du système est très grande puisqu'il est capable de détecter des variations de hauteur inférieures au dixième d'Angström obtenant ainsi la résolution atomique dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

Dans nos analyses SCM et SSRM, la pointe balaie la surface de l'échantillon en mode contact. Dans ce mode, la pointe est en contact mécanique avec la surface. Les forces liées à ce contact, agissant entre la pointe et la surface, sont à l'origine de la déflexion du levier. La déflexion du levier est utilisée comme valeur de consigne pour la régulation. Les déplacements en z de la pointe (par l'intermédiaire des tensions appliquées sur le système de

déplacement piézoélectrique) sont alors enregistrés en chaque point (x,y). Ils sont interprétés comme la topographie de la surface analysée.

L'AFM est une technique largement utilisée pour analyser la surface des matériaux utilisés en microélectronique. Étant donné l'absence de lentille dans l'AFM, la résolution latérale est principalement limitée par le rayon de courbure de la pointe. C'est le point le plus limitant des techniques en champ proche. Pour obtenir une meilleure résolution latérale, la pointe doit être extrêmement fine avec un très petit rayon de courbure pour pouvoir pénétrer dans les trous ou sillons de la surface.

Nous n'aborderons volontairement que les trois types de pointes que nous avons utilisés, les pointes AFM tapping (Veeco OTESPA), les pointes SCM (Veeco OSCM-PT) et les pointes SSRM (Veeco DDESP).

Les pointes AFM tapping sont en silicium. Elles ont un rayon de courbure inférieur à 10 nm et, par conséquent, permettent l'obtention d'une très bonne résolution latérale. La fabrication d'une pointe avec un faible rayon de courbure est possible, pour les applications d'analyse de topographie, car un revêtement conducteur n'est pas nécessaire et le mode tapping entraîne moins de contraintes mécaniques que le mode contact.

Les pointes SCM que nous utilisons sont recouvertes de platine et d'iridium (dites OSCM-PT) pour améliorer la conductivité. La spécificité des pointes OSCM-PT est la position de la pointe sous le levier. En effet, la pointe se situe à la fin du levier. La pointe est donc visible en vue de dessus, contrairement aux autres où la pointe est cachée par le levier. Cette particularité facilite l'engagement de la pointe à un endroit localisé, notamment sur les échantillons préparés en coupe. Le rayon de courbure de ces pointes est de 20 nm à cause du revêtement conducteur.

Les pointes SSRM sont constituées d'un mélange de silicium et de diamant pour augmenter la dureté et permettre leur pénétration dans l'échantillon sans se briser. Le rayon de courbure est de 15 nm. Elles ont une constante de raideur élevée ( $42 \text{ N.m}^{-1}$ ) car les forces d'appui doivent être élevées pour pénétrer dans l'échantillon.

### II.3.2 *SCM*

La technique SCM (Scanning Capacitance Microscopy) est une technique de caractérisation bidimensionnelle des dopants pour une gamme de concentrations de  $10^{15}$  à

$10^{20}$  atomes.cm<sup>-3</sup>. La SCM détecte la concentration de porteurs libres localement en mesurant la variation de capacitance qui est formée par le couple pointe-échantillon [TAK99]. Cette technique est utilisée par exemple :

- Pour mesurer les longueurs de grille des transistors en coupe [VAL01] ;
- Pour analyser les profils d'implantations de structures [BUZ05] ;
- Pour analyser les jonctions peu profondes [KIK02] ;
- En analyse de défaillance [RAM04, TAR03, HUA04] pour déterminer des défauts dus aux implantations.

### II.3.2.1 Principe théorique de la capacité MOS

La capacité MOS (Métal Oxyde Semiconducteur) unidimensionnelle est composée d'une couche d'oxyde séparant une électrode métallique appelée grille (la pointe dans notre cas) et un substrat (un matériau semiconducteur dans notre cas) (figure II-4) [STA72]. La croissance de cet oxyde est abordée dans le chapitre IV partie IV.1.1.4. Le circuit équivalent est simplement composé de deux capacités en série. Une capacité en accumulation définie par l'épaisseur d'oxyde,  $C_{ox}$ , et une capacité en déplétion dépendante du dopage,  $C_d$ .

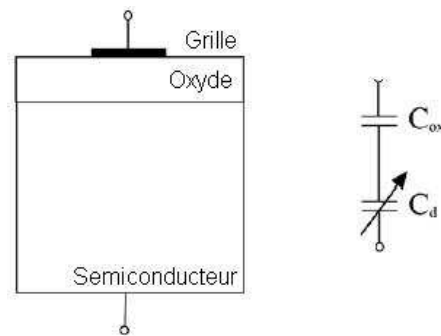


Figure II-4 : Schéma d'une capacité MOS et du circuit équivalent simplifié.

La capacité totale,  $C$ , de la structure MOS peut être définie grâce à l'équation II-12 [KUN05] :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_d} ; C = \frac{C_{ox} \cdot C_d}{C_{ox} + C_d} \quad \text{équation II-12}$$

La capacité totale est donnée par l'équation II-13 :

$$C = \frac{C_{ox}}{\sqrt{1 + (2VC_{ox}^2 / q\epsilon n)}} \quad \text{équation II-13}$$

Où  $V$  est la tension appliquée,  $n$  la densité d'électrons libres,  $q$  la charge électrique et  $\epsilon$  la constante diélectrique. Si la capacité de l'oxyde reste constante durant la mesure, le signal SCM obtenu peut être défini par l'équation II-14 :

$$\frac{dC}{dV} = \frac{C_{ox}^3}{q\epsilon n [1 + (2VC_{ox}^2 / q\epsilon n)]^{3/2}} \quad \text{équation II-14}$$

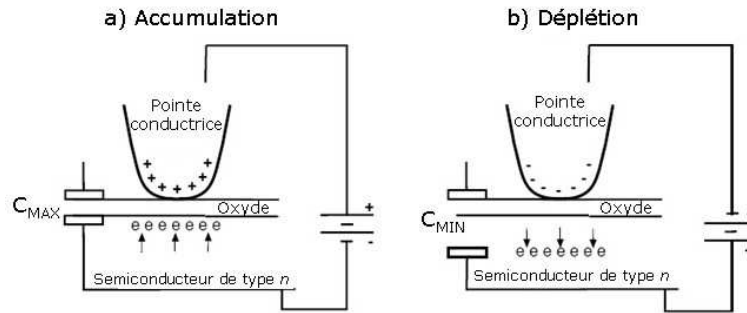
L'équation II-14 montre la dépendance entre le signal SCM et la densité de porteurs. Ce modèle idéal considère que le système pointe-échantillon peut être caractérisé par une courbe C-V (capacité en fonction de la tension), qui a été expérimentalement vérifiée [HUA95] sur des distributions de dopants uniformes. En réalité, les mesures SCM sont plus complexes que le modèle idéal présenté ci-dessus. Le signal de sortie SCM est affecté par les paramètres opérationnels comme la modulation de tension AC, la fréquence de modulation, la tension de compensation DC. De plus, la capacité réelle est une capacité tridimensionnelle ce qui entraîne des capacitances parasites supplémentaires provenant du système oxyde-pointe-levier-système de détection. Ces capacités parasites, provenant de charges piégées, entraînent une variation significative de la courbe C-V [CIA02].

### II.3.2.2 Principe de mesure SCM

Une pointe conductrice balaye en mode contact (la pointe est toujours en contact mécanique avec la surface) la surface de l'échantillon formant ainsi une capacité MOS locale. Une tension alternative  $V_{AC}$  est appliquée au semiconducteur par la pointe [MUR07].

Dans le cas d'une haute fréquence de la tension de modulation (pour empêcher la zone d'inversion de s'établir), la tension appliquée à la pointe attire et repousse alternativement les porteurs libres. L'alternance entre déplétion et accumulation des porteurs peut être modélisée par un changement de la valeur de la capacité (figure II-5). Pour une variation de tension positive appliquée à la pointe, les porteurs du substrat (électrons pour un type  $n$ ) sont attirés et accumulés à la surface. En régime d'accumulation, la capacité totale se sature et la capacité totale du système correspond à la capacité de l'oxyde. Pour une variation négative de la tension appliquée à la pointe, les électrons migrent le plus loin possible de la pointe et

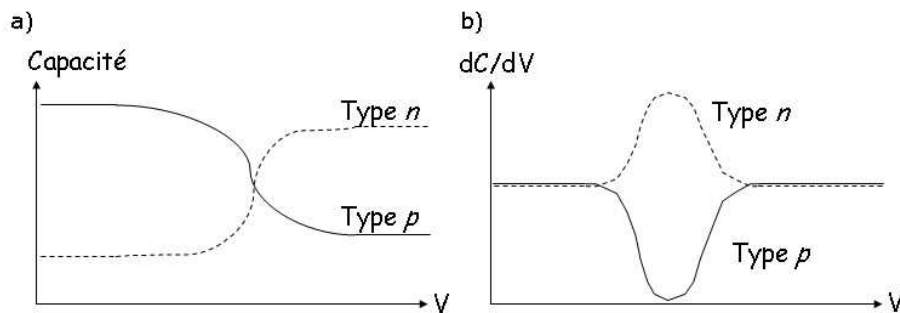
forment une zone de déplétion dont l'épaisseur varie en fonction de la concentration en porteurs. La zone de déplétion dépend donc de la concentration des dopants.



**Figure II-5 : Basculement de a) l'accumulation à b) la déplétion dû à la variation du champ électrique en SCM.**

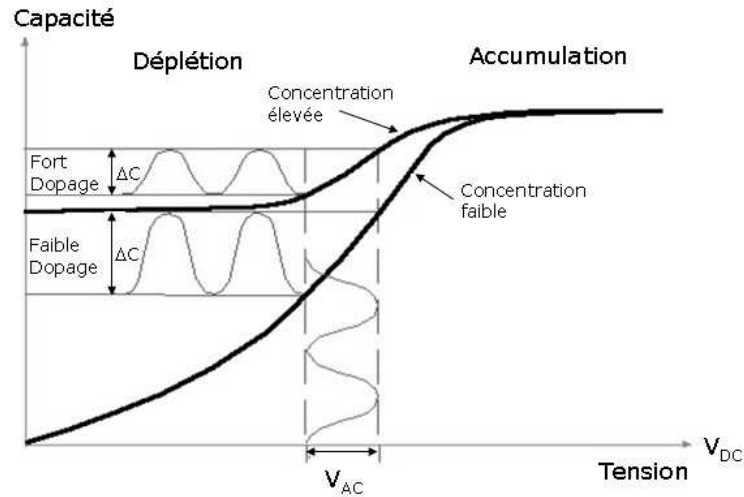
Trois paramètres déterminent la profondeur de déplétion : l'amplitude de champ appliqué ; la qualité et l'épaisseur du diélectrique (un oxyde en général) entre la pointe et l'échantillon ; et la concentration des porteurs (c'est-à-dire des dopants) [WOL98].

La mesure de Capacité-Tension est utilisée pour déterminer les caractéristiques du semiconducteur. La SCM détecte la pente qui caractérise la relation entre  $C$  et  $V$  (figure II-6a) ou plus exactement mesure  $(dC/dV)$  en fonction de  $V$  (figure II-6b) par un système de détection synchrone.



**Figure II-6 : Schéma a) des courbes C-V pour un dopant de type  $n$  et  $p$  et b) des courbes  $(dC/dV) = f(V)$ .**

La figure II-7 [VEE03] montre deux courbes typiques de la capacité en fonction de la tension pour un matériau de type  $n$  fortement et faiblement dopé. Pour un matériau de type  $p$ , la pente de la courbe est inversée. Pour une faible concentration de dopants, le matériau se déplète plus vite et par conséquent la capacité diminue plus vite avec la tension. Pour cette raison, la pente de la courbe C-V (ou  $dC/dV$ ) est plus importante pour les faibles concentrations.



**Figure II-7 : Courbes C-V d'un matériau semiconducteur de type  $n$  en fonction de sa concentration en dopants.**

Dans le mode SCM, en appliquant une tension alternative (AC) d'amplitude constante  $V_{AC}$  (entre 0.5 et 10 V), superposée à une tension continue (DC),  $V_{DC}$  (de 0 à 2 V), la capacité est mesurée entre la pointe et l'échantillon, la dérivée de la courbe C-V est estimée par l'équation II-15. L'équation II-15 n'est vraie que si la tension  $V_{AC}$  est faible (si elle ne sonde que la pente de la courbe C-V).

$$\frac{dC}{dV} \approx \frac{\Delta C(V_{DC})}{V_{AC}} \quad \text{équation II-15}$$

Le signal SCM est une mesure de la variation de capacitance  $dC/dV$  sous l'effet de la variation de la tension appliquée. Comme nous appliquons une tension alternative  $V_{AC}$ ,  $dV$  est la mesure pic à pic de la dérivée de la tension appliquée et  $dC$  le changement total de capacité dû à la variation de la profondeur de déplétion dans l'échantillon, sous la pointe. Le système est sensible à des variations de capacitance absolue aussi faibles que  $10^{-19}$  F [WOL98]. Il faut noter que les mesures SCM sont toujours données en volts car le facteur de proportionnalité (gain) entre les farads et les volts est susceptible de changer en fonction des conditions expérimentales.

Les valeurs du couple  $V_{AC}$  et  $V_{DC}$  doivent être optimisées pour chaque type de dopant [STE00, DUH03], pour obtenir le maximum d'informations et de sensibilité. La tension  $V_{DC}$  est ajustée pour être au maximum de la pente de la courbe C-V. La tension  $V_{AC}$  est ajustée pour couvrir uniquement la pente de la courbe C-V. Dans les structures réelles, composées de plusieurs implants de types et de doses différentes, il faut soit optimiser la visualisation d'un dopant particulier au détriment des autres, soit trouver un compromis au niveau des valeurs

des tensions pour visualiser tous les implants mais perdant ainsi de « l'information » et de la sensibilité. L'approche dépendra du type d'échantillon et de l'objectif de l'analyse.

Comme en AFM, la principale limitation de cette technique est la résolution latérale qui dépend principalement de la pointe. Elle est généralement supérieure de quelques nanomètres au rayon de courbure de la pointe.

La force de contact étant maintenue constante entre la pointe et l'échantillon, les images topographiques (déflexion de la pointe) et capacitives (mesure de  $dC/dV$ ) sont acquises simultanément, permettant une corrélation directe entre la topographie, qui permet une localisation spatiale latérale des structures, et les profils de concentration.

### II.3.3 *SSRM*

La SSRM (Scanning Spreading Resistance Microscopy), comme la SCM, a été développé comme un outil de caractérisation bidimensionnel des dopants dans les semiconducteurs. La technique SSRM mesure les variations de résistance entre la pointe et l'échantillon pendant que la pointe balaye la surface de l'échantillon. La SSRM image donc les profils bidimensionnels des dopants [SCH04, DIX01]. La gamme de concentrations détectées est de  $10^{15}$  à  $10^{20}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ . Pour obtenir une mesure de la résistance des zones dopées, il faut réaliser un bon contact électrique, la force d'appui sur la pointe doit être supérieure à celle des autres techniques AFM en mode contact. Cette force est telle que la pointe peut pénétrer dans l'échantillon au travers d'un éventuel oxyde natif. Cette technique est de plus en plus utilisée en analyse de défaillances [LIU04].

#### II.3.3.1 Principe de mesure de la SSRM

Une tension continue  $V_{DC}$  est appliquée à l'échantillon au travers de la pointe pendant que la mesure du courant est effectuée. Ce circuit est très sensible à une gamme de courant de 10 pA à 0.1 mA. La résistance est calculée à partir de la loi d'ohm  $R = V_{DC} / I$ . La mesure de résistance se fait par l'intermédiaire d'un amplificateur logarithmique (figure II-8) qui fournit une tension de sortie à partir d'un courant d'entrée. La compensation de température et l'optimisation de la linéarité sont incluses dans le boîtier SSRM sans moyen d'action de l'utilisateur.



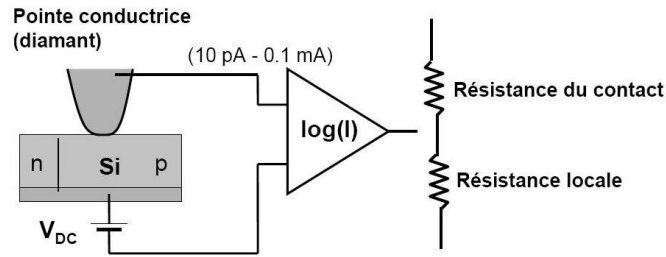


Figure II-8 : Schéma de la mesure de résistance en SSRM.

La relation entre le courant d'entrée et la tension de sortie est exprimée par les équations II-16 et II-17.

$$V_{out} = +\log\left(\frac{I \times 10^6}{V_{DC}}\right) \text{ si } V_{DC} > 0 \quad \text{équation II-16}$$

$$V_{out} = -\log\left(\frac{I \times 10^6}{V_{DC}}\right) \text{ si } V_{DC} < 0 \quad \text{équation II-17}$$

La donnée en sortie est exprimée en volts et la courbe de conversion, convertissant la tension en résistance, est donnée par l'équipementier (Veeco), sur la figure II-9. Le détecteur est calibré pour qu'un changement de 1 V corresponde à un changement de résistance d'un ordre de grandeur, et qu'une tension de sortie de 0 V corresponde à une résistance d'1 MΩ. La gamme de concentration de dopants détectés est donc de  $10^{14}$  à  $10^{20}$  atomes.cm<sup>-3</sup>. Il est important de noter, qu'à cause des conditions expérimentales (contact pointe-échantillon, nature de l'échantillon), la SSRM ne permet donc pas de mesurer la résistance locale mais une variation de la résistance entre deux points (ou zones).

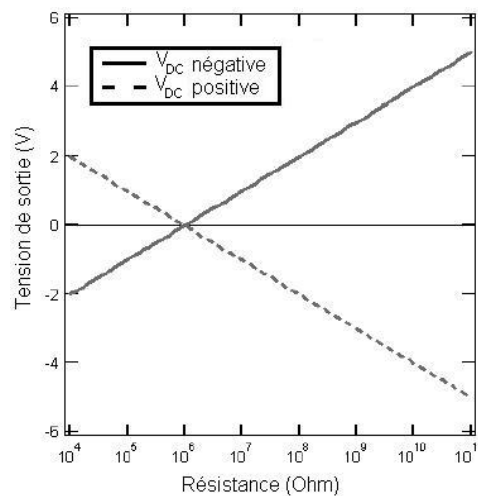


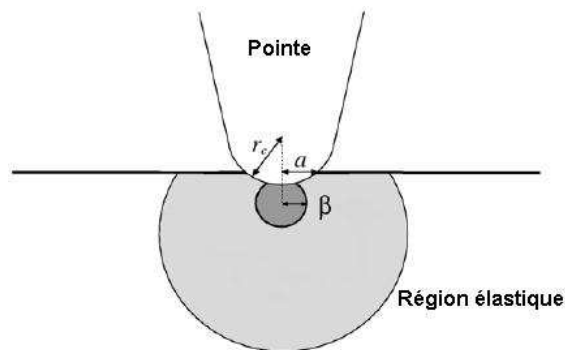
Figure II-9 : Courbe de conversion tension-résistance de l'amplificateur logarithmique.

### II.3.3.2 Contact de la pointe en SSRM

Comme en AFM, la principale limitation de cette technique est la résolution latérale qui dépend principalement de la pointe. Elle est généralement supérieure de quelques nanomètres au rayon de courbure de la pointe. Pour la SSRM, le contact pointe-échantillon est essentiel pour une bonne mesure de résistance. Nous considérons que le rayon de courbure est constant tout au long de la mesure.

Le contact électro-mécanique pointe-semiconducteur a été étudié par Gupta *et al.* [GUP80], Minomura *et al.* [MIN62] et De Wolf [WOL98]. Ils démontrent l'existence d'une déformation électro-plastique du réseau cristallin du semiconducteur sous le contact dû aux fortes pressions appliquées. A partir de ce modèle, le contact électrique est créé au moyen de la phase plastique induite. Cette phase plastique est une région à forte conductivité, caractérisée par un comportement métallique.

L'extrémité de la pointe n'est pas plate et les forces appliquées à la pointe entraînent une indentation de la surface par celle-ci. Par conséquent, en considérant la pointe comme une pointe semi-sphérique avec un rayon de courbure  $r_c$ , le contact indenté induit un rayon  $a$  (de l'ordre du nanomètre) plus petit que  $r_c$  [SHA94] (figure II-10). De plus, la pression appliquée à la pointe, après pénétration, induit un changement de phase dépendant de l'intensité de la force, du type du substrat et du dopage. Ce changement de phase, à haute pression, est en fait dû à un changement de structure cristalline. La compression due à la force d'appui de la pointe transforme la structure cristalline en une phase  $\beta$  (région plastique) entraînant une réduction du volume. Un seuil apparaît correspondant à la force à partir de laquelle le substrat change de structure cristalline et donc de propriétés électriques [CLA96].



**Figure II-10 : Rayon de contact dû à l'indentation de la surface par la pointe.**

### II.3.3.3 Modèle électro-mécanique

Un modèle simple du circuit décrivant la SSRM est représenté par la figure II-11. La résistance totale est composée de plusieurs résistances connectées en série :

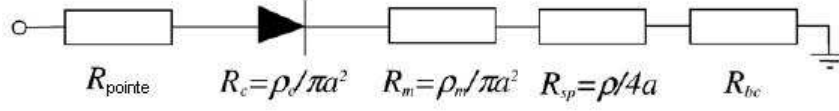


Figure II-11 : Schéma du modèle simple du circuit de la SSRM.

- La résistance de la pointe diamantée  $R_{\text{pointe}}$ .
- La résistance de contact de type « diode »  $R_c = \rho_c (V_{DC}, \phi_B) / \pi a^2$  entre la pointe et le semiconducteur. Où  $\rho_c$  est une fonction non linéaire de la barrière électrostatique  $\phi_B$  entre la pointe et le semiconducteur, et la tension  $V_{DC}$  appliquée. Cette tension dépend du type de mécanisme de conduction (émission thermo-ionique, effet tunnel).
- La résistance de contact mécanique entre la pointe et le semiconducteur  $R_m = \rho_m / \pi a^2$ , où la résistivité du contact  $\rho_m$  est fonction de la pression appliquée.
- La résistance du semiconducteur  $R_{sp} = \rho / 4a$ . Cette expression indique que la résistance du semiconducteur dépend seulement du rayon de la pointe et de la résistivité  $\rho$  de l'échantillon. La résistivité est liée à la concentration de porteurs par l'équation suivante :  $\rho = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)}$
- La résistance du contact en face arrière  $R_{bc}$ .

Il est à noter que nous pouvons négliger  $R_{\text{pointe}}$  et  $R_{bc}$ , d'une part parce que le contact de la pointe avec l'échantillon est très bon et d'autre part car la pointe diamantée dispose d'un revêtement fortement dopé. Par conséquent, la résistance totale est donnée par l'équation II-18.

$$R_{\text{total}} = R_c + R_m + R_{sp} \quad \text{équation II-18}$$

De faibles forces d'appui de la pointe sur la surface réduisent l'aire de contact  $A = \pi a^2$ , ce qui augmente la résistance de contact  $R_m$  et la résistance de contact de type « diode »  $R_c$ , rendant négligeable la résistance du semiconducteur.

$$R_c + R_m > R_{sp} \quad \text{équation II-19}$$

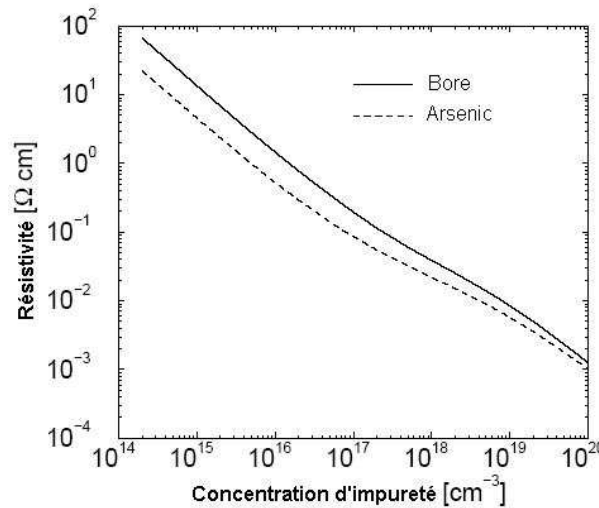
$$\frac{\rho_c + \rho_m}{\pi a^2} > \frac{\rho}{4a} \quad \text{équation II-20}$$

Cela signifie que la totalité de la résistance de contact est trop élevée pour que la mesure SSRM soit réalisable dans le cas de faibles pressions d'appui de la pointe.

A l'inverse, dans le cas de fortes pressions d'appui de la pointe sur l'échantillon, l'aire de contact augmente rendant négligeables les résistances de contact devant la résistance du semiconducteur. De plus, l'augmentation de la force d'appui de la pointe rend  $\rho_c$  dépendant de la pression et entraîne une diminution de  $\rho_c(V, \phi_B)$ . Dans ce cas, la mesure SSRM de  $R_{sp}$  est possible.

Cependant, l'augmentation de la force d'appui entraîne une perte de résolution. Dans certains cas, l'augmentation de la force d'appui peut être compensée par l'augmentation de la tension  $V_{DC}$ .

En utilisant des courbes d'Irvin (figure II-12) [WOL98], la résistance peut être immédiatement convertie en concentration de dopants, en supposant l'activation totale des dopants. La calibration des courbes SSRM peut aussi se faire à partir de profils SIMS [LU01].



**Figure II-12 : Courbes d'Irvin pour la quantification des dopants de type  $p$  (Bore) et de type  $n$  (Arsenic).**

La force de contact étant maintenue constante entre la pointe et l'échantillon, les images topographiques (déflexion de la pointe) et résistives (mesure de la résistance) sont acquises simultanément, permettant une corrélation directe entre la topographie et les profils de concentration.

## II.4 SIMULATEUR SENTAURUS PROCESS

Les outils TCAD (Technology Computer Aided Design) sont dédiés à la simulation des composants élémentaires impliqués dans les circuits microélectroniques.

Les outils de simulations TCAD facilitent le développement des nouveaux circuits. Par exemple, ils peuvent permettre une étude prédictive de l'influence de la variation de certains paramètres technologiques sur des caractéristiques électriques. La réalisation de chacun des lots tests représente des coûts de fabrication importants et un temps considérable. L'utilisation des outils de simulation TCAD facilite l'étude de faisabilité d'un problème, l'étude spécifique sur certains paramètres critiques et l'étude prédictive sur la base d'une technologie existante. Ainsi, la simulation est en quelque sorte un moyen économique pour l'industrie impliquée dans le développement des nouveaux dispositifs.

### II.4.1 *Sentaurus Process*

Nous allons utiliser pour nos simulations le simulateur Sentaurus Process (SProcess). C'est un simulateur de procédés de fabrication avancé développé par Synopsys®. Il réalise des simulations 1D (unidimensionnelle), 2D (bidimensionnelle) et 3D (tridimensionnelle) et est particulièrement approprié pour le silicium et les semiconducteurs. Il est aussi bien adapté aux technologies actuellement en production qu'à celles de demain grâce à une base de données de modèles et des programmes régulièrement remis à jour afin d'être le plus prédictif possible. Sentaurus Process simule toutes les étapes des procédés de fabrication : l'implantation (Monte Carlo, Taurus MC (Monte Carlo) ou Crystal-TRIM), la diffusion, l'oxydation, la gravure, les dépôts etc... Il apporte, de façon générale une compréhension des phénomènes physiques impliqués dans chacune des étapes de fabrication. Sentaurus Process utilise un langage d'écriture Alagator qui permet à chaque utilisateur de créer sa propre simulation avec le choix des équations et des modèles, à partir d'une base commune. La visualisation des résultats peut se faire en une dimension, deux dimensions ou trois dimensions.

La simulation est fondée sur un modèle standard élaboré à partir de résultats expérimentaux, principalement des profils SIMS dans le cas des étapes d'implantation et de diffusion. Ces résultats proviennent de différents utilisateurs du simulateur. Les contributions, au travers des études de chacun, ont un double intérêt. Le premier est d'avoir le même

langage de simulation, la même base de travail. Le second est d'avoir accès à des modèles sans cesse mis à jour, donc toujours mieux calibrés avec encore plus d'effets physiques pris en compte. Chaque nouvelle version est mise à disposition par Synopsys® tous les six mois.

En utilisant la partie du logiciel nommée « Advanced Calibration », nous pouvons créer une base de données expérimentales et calibrer le modèle standard pour obtenir un bon accord entre les résultats expérimentaux et la simulation, dans le domaine spécifique de notre étude. Plus la calibration sera précise, plus les simulations reflèteront la réalité et pourront servir de base de travail. Les futures simulations donneront ainsi une bonne tendance prédictive.

#### II.4.2 *Le modèle de diffusion – Conditions initiales de diffusion*

La partie du modèle traitant de la diffusion des dopants couplée avec les défauts ponctuels du silicium est fondée sur le modèle complet développé par Mathiot *et al.* [MATH84]. Les principales caractéristiques de ce modèle sont :

- La diffusion du dopant est souvent précédée de l'étape d'implantation. La simulation de l'implantation est soit issue du logiciel en utilisant la méthode de simulation Monte Carlo, soit réalisée en utilisant une distribution analytique, calculée à partir de profils SIMS et des simulateurs Monte Carlo.
- La diffusion du dopant est assistée à la fois par les lacunes et les auto-interstitiels. Cela offre la possibilité de simuler aussi bien les dopants utilisant préférentiellement le mécanisme lacunaire (arsenic, antimoine) ou ceux utilisant majoritairement le mécanisme interstitiel (phosphore, bore).
- L'impureté dopante en site substitutionnel est considérée comme électriquement active et immobile. Sa diffusion se réalise uniquement via la formation et la migration des paires dopant-lacune et dopant-interstitiel.
- Les défauts ponctuels ainsi que les paires dopant-défauts coexistent sous plusieurs états de charge différents. Ces états de charge sont choisis en fonction des différentes connaissances publiées dans la littérature sur ce sujet. La concentration relative entre ces différents états de charges est gouvernée par la position locale du niveau de Fermi calculée à partir de l'équation de neutralité.
- L'équation de neutralité est obtenue en considérant l'ensemble des espèces présentes localement y compris les défauts ponctuels.

- L'expression générale de base du simulateur du flux de diffusion de la particule A ayant une charge  $c$  prend en compte les effets électriques et la concentration de défauts sur le coefficient de diffusion. Elle est donnée par l'équation II-21 :

$$J_{A^c} = -D_{A^c} \left( \frac{n}{n_i} \right)^{-c} \nabla \left( C_{A^c} \left( \frac{n}{n_i} \right)^c \right) \quad \text{équation II-21}$$

Avec  $D_{A^c}$  le coefficient de diffusion de la particule A ayant une charge  $c$ ,  $n$  la concentration d'électrons libres et  $n_i$  la concentration intrinsèque d'électrons. L'équation de diffusion d'une particule A de charge  $c$  est :

$$\frac{\partial C_{A^c}}{\partial t} = -\nabla \cdot J_{A^c} + R_{A^c}^{trans} - R_{A^c}^{clus} \quad \text{équation II-22}$$

Avec les termes de recombinaisons de la contribution des modèles de transport pour  $R_{A^c}^{trans}$  et de la contribution des autres réactions (formation de clusters par exemple) pour  $R_{A^c}^{clus}$ .

- Contrairement au modèle original de Mathiot *et al.* [MATH84], l'équilibre local entre les paires et les défauts ponctuels n'est pas considéré. Cela implique que ce modèle est dynamique et qu'il offre la possibilité de paramétrer les différentes vitesses de réactions entre chacune des espèces. L'inconvénient majeur est qu'il n'existe pas, à un instant donné, de relation simple entre les différentes espèces.
- La surface est considérée comme un piège pour les défauts ponctuels auxquels il faut assigner une certaine efficacité de recombinaison. Cela implique qu'à la surface, les concentrations d'auto-interstitiels et de lacunes tendent vers leurs concentrations d'équilibre. Cela permet donc d'ajuster ce paramètre en fonction de l'état de surface et de l'ambiance gazeuse du recuit.

Finalement, ce modèle classique de diffusion dépend de six variables intégrées dans des équations. Chacune de ces équations retrace l'évolution dans le temps et l'espace d'une espèce particulière. Les six variables qu'il faut considérer sont les concentrations totales :

- de lacunes  $C_V^{tot}$
- d'auto-interstitiels  $C_I^{tot}$
- de paires dopant-lacunes  $C_{AV}^{tot}$

- de paires dopant-interstitiels  $C_{AI}^{tot}$
- de dopants en position active ou substitutionnelle  $C_{A_s}$
- de porteurs majoritaires libres (p ou n).

#### II.4.3 « Advanced Calibration » pour l'Arsenic et le Phosphore

Le modèle que nous avons choisi pour la diffusion de l'Arsenic est du Phosphore et le modèle « ChargedReact ». Ce dernier utilise le modèle de diffusion à 5 espèces : C'est le modèle le plus avancé pour la diffusion dans Sentaurus Process. Il considère que le dopant substitutionnel est immobile et que la diffusion est basée sur les paires dopants-défauts. C'est le seul modèle à prendre en compte les espèces chargées. Il utilise, dans ces équations, les paramètres du fichier « Advanced Calibration ».

Les paramètres pris en compte pour la diffusion de l'Arsenic et du Phosphore sont :

- dans le cas intrinsèque, une diffusion principalement lacunaire et un peu interstitielle pour l'Arsenic et une diffusion principalement interstitielle et un peu lacunaire pour le Phosphore ;
- une diffusion avec des espèces neutres et chargées une fois négativement pour l'Arsenic et une diffusion avec des espèces neutres, chargées une fois et deux fois négativement pour le phosphore ;
- l'équation de neutralité qui permet de calculer la concentration de porteurs.
- la formation et la dissolution des clusters sont simulées au travers du modèle « Transient » (Cluster  $As_3V$  pour l'Arsenic et  $P_3V$  pour le Phosphore). La concentration de clusters est déterminée par l'équation II-23 :

$$\frac{\partial C_{AC}}{\partial t} = k_f \left( \frac{n}{n_i} \right)^{k_c} \left( \frac{1}{1 \times 10^{18}} \right)^{k_c - 1 + l_c} n_i^{k_c} \left( K_{Fwd} (C_A^+)^{l_c} - K_{Bwd} k_b (n_{ss})^{l_c} n_i^{-l_c} C_{AC} \left( \frac{n}{n_i} \right)^{-l_c} \right)$$

équation II-23

Avec  $k_f$  la vitesse de réaction de formation de clusters,  $k_b$  la vitesse de dissolution des clusters,  $C_{AC}$  la concentration de clusters,  $l_c$  le nombre de dopants en position substitutionnelle,  $k_c$  le nombre d'électrons participant à la réaction,  $n$  la concentration d'électrons,  $n_i$  la concentration d'électrons intrinsèques,  $n_{ss}$  la concentration d'électrons



suivant l'hypothèse que le dopant A est à l'équilibre,  $K_{Fwd}$  et  $K_{Fbwd}$  respectivement les vitesses de réaction dans le sens direct et dans le sens inverse ;

- un modèle est utilisé automatiquement dans le modèle « ChargedReact » pour prendre en compte les défauts étendus tels que les boucles de dislocation, les défauts {311}. Les effets de ces défauts étendus sont négligeable dans notre étude ;
- un modèle de percolation est utilisé pour la diffusion des dopants à haute concentration. Au dessus d'une concentration de référence,  $C_{ref}$ , le flux de diffusion  $j$  est multiplié par un coefficient  $F$  pour prendre en compte l'augmentation de la diffusion :

$$j = -DF\nabla C \text{ avec } F = 1 + \left( \frac{C_A}{C_{ref}} \right)^{C_{pow}} \quad \text{équation II-24}$$

Avec  $D$  le coefficient de diffusion du dopant et  $C_{pow}$  est une constante.

- un modèle de ségrégation est utilisé pour prendre en compte la diffusion dans l'oxyde, les effets d'interface avec l'oxyde et la perte de dose, ce modèle est nommé « Three Phase Segregation ». Il est défini à partir de l'équation II-25 :

$$j = k_{transfert} \left( C_A^a - \frac{C_A^b}{k_{segregation}} \right) \quad \text{équation II-25}$$

Avec  $k_{transfert}$  le terme cinétique et  $k_{segregation}$  le terme d'équilibre. Les dopants ségrégent à l'interface oxyde-silicium où ils peuvent être considérés comme inactifs. Leur concentration est calculée à partir de l'équation II-26 :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla [D_0 \nabla C_A] + F_A + F_B \quad \text{équation II-26}$$

Avec  $D_0$  le coefficient de diffusion du dopant à l'interface et  $F_A$  et  $F_B$  les flux qui traversent l'interface des matériaux A et B.

#### II.4.4 Le modèle de diffusion à 5 espèces du simulateur

Le modèle de diffusion à 5 espèces est la base du modèle de diffusion de Sentaurus Process. L'ensemble des équations de diffusion des différentes espèces, selon les mécanismes décrits par les équations II-27 des réactions, sont :

$$\frac{\partial C_{A_s}}{\partial t} = -(G-R)_{IM} - (G-R)_{VM} + (G-R)_{FT} + (G-R)_{DM}$$

$$\frac{\partial C_{AI}}{\partial t} = \nabla(D_{AI} \cdot \nabla C_{AI^0}) + (G-R)_{IM} - (G-R)_{FT}$$

$$\frac{\partial C_{AV}}{\partial t} = \nabla(D_{AV} \cdot \nabla C_{AV^0}) + (G-R)_{VM} - (G-R)_{DM} \quad \text{équations II-27}$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = \nabla(D_I \cdot \nabla C_{I^0}) - (G-R)_{BR} - (G-R)_{IM} - (G-R)_{FT}$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = \nabla(D_V \cdot \nabla C_{V^0}) - (G-R)_{BR} - (G-R)_{VM} - (G-R)_{DM}$$

Les différents termes de générations-recombinaisons, (G-R), sont exprimés selon les équations I-26. Les coefficients de réaction directe et inverse des termes de générations-recombinaisons des mécanismes interstitiels, lacunaires et de recombinaison des défauts ponctuels sont exprimés par les équations II-28 à II-32 :

$$K_{IM}^f = 4 \cdot \pi \cdot r \cdot D_I \quad \text{équation II-28} \quad K_{IM}^r = \frac{C_{Si}}{4} \cdot K_{IM}^f \cdot \exp\left(-\frac{E_{AI}}{kT}\right) \quad \text{équation II-29}$$

$$K_{VM}^f = 4 \cdot \pi \cdot r \cdot D_V \quad \text{équation II-30} \quad K_{VM}^r = \frac{C_{Si}}{4} \cdot K_{VM}^f \cdot \exp\left(-\frac{E_{AV}}{kT}\right) \quad \text{équation II-31}$$

$$K_{BR} = 4 \cdot \pi \cdot r \cdot (D_I + D_V) \quad \text{équation II-32}$$

Où  $r$  est le rayon du volume dans lequel le dopant peut interagir avec le défaut et  $E_{AI}$ ,  $E_{AV}$  sont respectivement les énergies de liaison des paires dopant-interstitiel et dopant-lacune. En ce qui concerne la valeur de  $r$ , elle sera identique pour l'ensemble des termes cinétiques essentiellement afin de limiter le nombre de paramètres à déterminer. Les coefficients de réaction dans le sens direct des termes de générations-recombinaisons des réactions FT et DM, sont exprimés de la même façon que précédemment :

$$K_{FT}^f = 4 \cdot \pi \cdot r \cdot (D_{AI} + D_{AV}) \quad \text{équation II-33} \quad K_{DM}^f = 4 \cdot \pi \cdot r \cdot (D_{AV} + D_I) \quad \text{équation II-34}$$

En ce qui concerne les termes cinétiques dans le sens inverse des réactions FT et DM, il n'est pas possible d'y associer une énergie de liaison. Une façon d'obtenir ces termes est de considérer l'équilibre thermodynamique pour l'ensemble des réactions entre dopants et défauts ponctuels ainsi que pour les concentrations de défauts ponctuels :

$$K_{FT}^r = K_{FT}^f \cdot C_V^* \cdot \frac{C_{AI}}{C_A} = K_{FT}^f \cdot C_V^* \cdot \frac{K_{IM}^f}{K_{IM}^r} \cdot C_I^* \quad \text{équation II-35}$$

$$K_{FT}^r = \frac{4}{C_{Si}} \cdot K_{FT}^f \cdot C_I^* \cdot C_V^* \cdot \exp\left(\frac{E_{AI}}{kT}\right) \quad \text{équation II-36}$$

$$K_{DM}^r = K_{DM}^f \cdot C_I^* \cdot \frac{C_{AV}}{C_A} = K_{DM}^f \cdot C_I^* \cdot \frac{K_{VM}^f}{K_{VM}^r} \cdot C_V^* \quad \text{équation II-37}$$

$$K_{DM}^r = \frac{4}{C_{Si}} \cdot K_{DM}^f \cdot C_I^* \cdot C_V^* \cdot \exp\left(\frac{E_{AV}}{kT}\right) \quad \text{équation II-38}$$

En ce qui concerne le terme de génération-recombinaison de la réaction de recombinaison des défauts ponctuels, une barrière d'énergie de recombinaison  $\Delta E_{I,V}$  est introduite :

$$(G - R)_{BR} = K_{BR} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{I,V}}{kT}\right) \cdot (C_I \cdot C_V - C_I^* \cdot C_V^*) \quad \text{équation II-39}$$

Cette barrière peut s'expliquer par la différence d'énergie qu'il y a avant et après l'annihilation d'un interstitiel et d'une lacune, mais il n'existe pas de conclusion définitive sur l'existence de cette barrière. Des valeurs comprises entre 0 et 1 eV sont généralement utilisées.

Chaque terme de génération-recombinaison, (G-R), contient toutes les contributions des espèces chargées (défauts ponctuels et paires dopants-défauts). L'ensemble des équations, au nombre de 5 (équations II-27), forme ainsi un modèle général de diffusion des dopants dans le silicium où les interactions entre dopants et défauts ponctuels sont traitées hors équilibre.

## II.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes de caractérisation des dopants, utilisées dans la suite de ce manuscrit. Elles sont classées en deux grandes catégories, unidimensionnelle (SIMS) et bidimensionnelle (révélation chimique et microscopie en champ proche). La simulation est un outil qui regroupe les deux catégories précédentes. Les techniques unidimensionnelles, comme le SIMS, donnent le profil de la concentration en 1D en fonction de la profondeur pour des zones analysées de 400  $\mu\text{m}$  par 400  $\mu\text{m}$ . Les techniques chimiques attaquent plus ou moins le silicium en fonction de son type de dopage. Les techniques de microscopie en champ proche mesurent une grandeur électrique

(capacitance ou résistance) en rapport avec la concentration. La simulation permet de simuler et de quantifier les profils d'implantations. Toutes ces techniques sont dédiées à la caractérisation des dopants mais elles ont chacune des spécificités d'utilisation et de manipulation. Elles mesurent des grandeurs physiques différentes sur différents types d'échantillons. Dans les prochains chapitres, nous allons utiliser ces techniques pour étudier la diffusion en 1D (codiffusion arsenic-phosphore) et la diffusion en 2D (visualisation bidimensionnelle de la distribution des dopants dans les dispositifs fabriqués à STMicroelectronics). Nous allons axer notre discussion sur des études de diffusion, sur les spécificités et la complémentarité de chaque technique.

## Références

- [BEN87] A. Benninghoven, F.G. Rudenauer and H.w. Werner, "Secondary Ion Mass Spectrometry", Ed. P. J. Elving, J.D. Winefordner and I.M. Kolthof (John Wiley & Sons), New York (1987).
- [BIN82] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Berger and E. Weibel, "Scanning tunneling microscopy", Phys. Rev. Lett., 49, 57 (1982).
- [BIN86] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Berger "Atomic force microscopy", Phys. Rev. Lett., 56, 930 (1986).
- [BUZ05] M. Buzzo, M. Ciappa, M. Rüb and W. Fichtner, "Characterization of 2D dopant profiles for the design of proton implanted high-voltage superjunction", Proceeding of 12<sup>th</sup> International symposium on the Physical and Failure Analysis of integrated circuits, 285 (2005).
- [CHO02] N.S. Chooi and N.J. Ching, "Dopant Delineation: Novel Technique for Silicon Dopant Implantation Defects Identification", Proceeding of 9<sup>th</sup> International symposium on the Physical and Failure Analysis of integrated circuits, Singapore, 168 (2002).
- [CIA02] L. Ciampolini, "Scanning Capacitance Microscope Imaging and Modelling", Series in microelectronics 130, Ed. Hartung-Gorre, (2002).
- [CLA96] T. Clarisse, P. De Wolf, H. Bender and W. Vandervorst, "Recent insight into the physical modeling of spreading resistance point contact", J. Vac Sci. technol., B 14(1), (1996).
- [COL04] J. Colvin and K. Jarausch, "Atomic Force Microscopy: Modes and analytical Techniques with scanning probe microscopy", Microelectronis failure analysis desk reference 5<sup>th</sup> edition, EDFAS, 615 (2004).
- [DAS56] W.C. Dash, "Copper Precipitation on Dislocations in Silicon", J. Appl. Phys., 27(10), 1193 (1956).
- [DIX01] St. Dixon-Warren, R.P. Lu, S. Ingrey, D. Macquistan, T. Bryskiewicz, G. Smith and B. Bryskiewicz, "Scanning spreading resistance microscopy study of a metalorganic chemical vapor deposited grown InP optoelectronic structure", J. Vac. Sci. technol., A 19(4), 1752 (2001).

- [DUH03] N. Duhayon, T. Clarysse, D. Alvarez, P. Eyben, M. Fouchier, W. Vandervorst and L. Hellemans, "Two-Dimensional Carrier Profiling using Scanning Capacitance Microscopy", *Electrochemical Society Proceeding*, 03, 283 (2003).
- [GON95] L. Gong, S. Petersen, L. Frey and H. Ryssel, "Improved delineation for two dimensional dopant profiling", *Nucl. Instrum. and Methods*, B 96, 133 (1995).
- [GUP80] M.C. Gupta and A.L. Ruoff, "Static compression of silicon in the [100] and in the [111] directions", *J. Appl. Phys.*, 51, 1072 (1980).
- [HUA95] Y. Huang, C.C. Williams and J. Slinkman, "Quantitative two-dimensional dopant profile measurements and inverse modeling by scanning capacitance microscopy", *Appl. Phys. Lett.*, 66(3), 344 (1995).
- [HUA04] M.C. Huang, C.T. Lin and J.C. Lin, "Front-end failure analysis of integrated circuits using scanning capacitance microscopy", *Proceeding of the 30<sup>th</sup> International Symposium for Testing and Failure Analysis*, 677 (2004).
- [KIK02] Y. Kikuchi, T. Kubo and M. Kase, "Quantitative ultra shallow dopant profile measurement by scanning capacitance microscopy", *Fujitsu Sci. Tech. J.*, 38(1), 75 (2002).
- [KUN05] S.B. Kuntze, D. Ban, E.H. Sargent, S.J. Dixon-Warren and J.K. White and K. Hinzer, "Electrical scanning probe microscopy: investigating the inner working of electronic and optoelectronic devices", *Solid State and Materials Sciences* 30, 71 (2005).
- [LIU04] L. Liu, Y. Wang, H. Edwards, D. Sekel and D. Corum, "Combination of SCM/SSRM analysis and nanoprobeing technique for soft single bit failure analysis", *Proceeding from the 30<sup>th</sup> International Symposium for Testing and Failure Analysis*, 38 (2004).
- [LU01] R.P. Lu, K.L. Kavanagh, St. J. Dixon-Warren, A. Kuhl, A.J. Spring-Thorpe, E. Griswold, G. Hiller and I. Calder, "Calibrated scanning spreading resistance microscopy profiling of carriers in III-V structure", *J. Vac. Sci. Technol.*, B 19(4), 1662 (2001).
- [MAR95] Y. Marie, "Etude de la formation des ions  $MC_s^+$  en spectrométrie de masse d'ions secondaires. Application à la quantification.", *Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine*, (1995).
- [MATH84] D. Mathiot, and J.C. Pfister, "Dopant Diffusion In Silicon: A Consistent View Involving Nonequilibrium Defects", *J. Appl. Phys.*, 55(10), 3518 (1984).

- [MAT85] J. R. Matey and J. Blanc, "Scanning capacitance microscopy", J. Appl. Phys., 57, 1437 (1985).
- [MER04] M. Mercier, "ANADEF 2006- Préparation d'échantillons CMOS065 : Révélation d'implants", Crolles2 Alliance CONFIDENTIAL report, (2004).
- [MIN62] S; Minomura and H.G. Drickamer, "Pressure induced phase transistor in silicon, germanium and some III-V compounds", J. Phys. Chem. Solids, 23, 451 (1962).
- [MUR07] H. Murray, R. Germanicus, A. Doukkali, P. Martin, B. Domenges and P. Decamps, "Analytic description of scanning capacitance microscopy", J. Vac. Sci. Technol., B 25(4), 1340 (2007).
- [NEO97] S.S. Neogi, D. Venables, D.M. Maher, M. Taylor and S. Corcoran, "Mapping two-dimensional arsenic distributions in silicon using dopant-selective chemical etching technique", J. Appl. Phys., 82(11), 5811 (1997).
- [RAI94] V. Raineri, V. Privitera, W. Vandervorst, L. Hellemans and J. Snauwaert, "Carrier distribution in silicon devices by atomic force microscopy on etched surfaces", Appl. Phys. Lett., 64(3), 354 (1994).
- [RAM04] K. Ramanujachar, "Scanning capacitance microscopy at contact level", Proceeding of the 30<sup>th</sup> International Symposium for Testing and Failure Analysis, 482 (2004).
- [ROB85] M.C. Roberts, K.J. Yallup and G.R. Booker, "A new TEM technique for evaluating 2D dopant distributions in silicon with high spatial resolution", Inst. Of Phys. Conf. Series 76, section 11, London, Institute of physics, (1985).
- [SCH04] S. Schömann and D. Alvarez, "Doping mapping by SSRM – reaching maturity and sub-10nm resolution", Proceeding from 30<sup>th</sup> International Symposium for Testing and Failure Analysis, 346 (2004).
- [SEM04] SEMI MF 1809-0704, "Guide for selection and use of etching solutions to delineate structural defects in silicon", SEMI MF 1809-0704, (2004).
- [SCH61] B. Schwartz and H. Robbins, "Chemical etching of silicon III a temperature study in the acid system", J. Electrochem. Soc., 108(4), 365 (1961).
- [SHA94] C. Shafai, D.J. Thomson, M. Simard-Normandin, G. Mattiussi and P.J. Scanlon, "Delineation of semiconductor doping by scanning resistance microscopy", Appl. Phys. Lett., 64(3), (1994).

- [SOP84] B.L. Sopori, "A new defect etch for polycrystalline silicon", J. Electrochem. Soc., 131(3), 667 (1984).
- [STA72] M.V. Stangoni, "Scanning Probe Techniques for dopant profile characterization", thesis of swiss federal institute of technology of Zurich, (1972).
- [STE00] R. Stephenson, A. Verhulst, P. De Wolf, M.Caymax and W. Vandervorst, "Nonmonotonic behavior of the scanning capacitance microscope for large dynamic range samples", J. Vac. Sci. Technol., B18(1), 405 (2000).
- [TAR03] A.B. Tarun, J.N. Lamiog, J. Tran and P. Cana, "Junction leakage analysis using scanning capacitance microscopy", Proceeding of 10<sup>th</sup> International symposium on the Physical and Failure Analysis of integrated circuits, 213 (2003).
- [TAK99] Y. Takasaki and T. Yamamoto, "Cross-section analysis of electric devices by scanning capacitance microscope", Microelectronics Reliability, 39, 987 (1999).
- [VAL01] R. Valtonen, J. Olsson and P. De Wolf, "Channel length extraction for DMOS transistors using capacitance-voltage measurements", IEE Transactions on electron devices, 48(7), 1454 (2001).
- [VEE03] Veeco user's guide, "Application Modules: Dimension and multimode", Revision D, (2003).
- [WIL89a] R.G. Wilson, F.A. Stevie and C.W. Magee, "Secondary Ion Mass Spectrometry: a practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis", Wiley-Interscience Publication, Ed. By John Wiley and Sons, Inc., (1989).
- [WIL89b] C. C. Williams, W. P. Hough and S. A. Rishton, "Scanning capacitance microscopy on a 25 nm scale", Appl. Phys. Lett., 55, 203 (1989).
- [WOL98] P. De Wolf, "Two-dimensional carrier profiling of semiconductor structures with nanometer resolution", thesis of katholieke university of Leuven, (1998).
- [WOL00a] P. De Wolf, R. Stephenson, T. Trenkler, T. Clarysse, T. Hantschel and W. Vandervorst, "Status and review of two-dimensional carrier and dopant profiling using scanning probe microscopy", J. Vac. Sci. Technol., B 18(1), 361 (2000).
- [WOL00b] P. De Wolf, W. Vandervorst, H. Smith and N. Khalil, "Comparison of two-dimensional carrier profiles in metal-oxide-semiconductor field-effect transistor structures



obtained with scanning spreading resistance microscopy and inverse modeling”, J. Vac. Sci. Technol., B 18(1), 540 (2000).

[WU79] C.P. Wu, E.C. Douglas, C.W. Mueller and R. Williams, “Techniques for lapping and staining ion-implanted layers”, J. Electrochem. Soc., 126, 1982 (1979).

[ZAL92] P.C. Zalm and C.J. Vriezema, Nucl. Instrum. Methods, B 67, 495 (1992).

## **Chapitre III : Diffusion 1D : Codiffusion Arsenic - Phosphore**

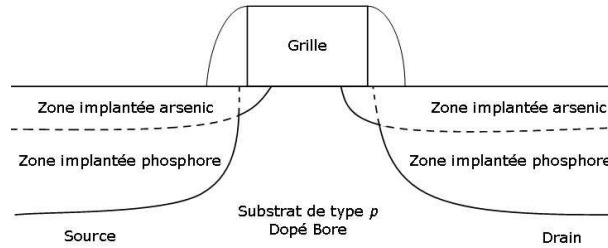
Nous allons, au cours de ce chapitre, étudier la diffusion dans une dimension. Nous nous pencherons sur le cas de deux dopants l'arsenic et le phosphore. Ces deux dopants sont utilisés actuellement pour former les implantations source et drain des transistors. Avant d'étudier les effets de codiffusion de l'arsenic et du phosphore, il nous a semblé judicieux d'étudier séparément la diffusion de l'arsenic et celle du phosphore. Pour cela, nous avons élaboré et réalisé un plan d'expériences. Ces expériences ont été, en parallèle, simulées avec Setaurus Process (SProcess) afin d'appuyer nos résultats expérimentaux et d'argumenter notre discussion. Une fois la diffusion simple discutée, nous aborderons la codiffusion de l'arsenic et du phosphore. Nous finirons par discuter de la pertinence des paramètres expérimentaux pour la simulation.

### **III.1 INTRODUCTION**

La codiffusion de l'arsenic avec le phosphore est une étape importante du procédé de fabrication des nouveaux circuits. En effet, les très faibles dimensions des composants nécessitent une constante réduction des budgets thermiques pour restreindre la diffusion des dopants. L'utilisation de deux dopants du même type permet simultanément [LEE99] :

- de réduire les courants de fuite des jonctions
- de réduire la capacité de la grille
- d'obtenir un profil de jonctions plus fin
- de diminuer la résistance série et la déplétion de la grille
- d'améliorer les performances du transistor

L'arsenic est utilisé pour les régions fortement concentrées d'extrême surface (improprement nommé LDD, Lightly Doped Drain en anglais). L'arsenic est « lourd », sa diffusion en profondeur est faible et, horizontalement, elle est bien maîtrisée pour s'arrêter sous la grille du transistor. Le phosphore est utilisé pour les jonctions plus profondes.



**Figure III-1 : Distribution de l'arsenic et du phosphore dans un transistor.**

Des études ont confirmé l'intérêt de la double implantation et surtout ont permis de définir le protocole à utiliser pour réaliser les jonctions arsenic-phosphore.

Fair et Meyer [FAI83] ont été les premiers à modéliser la formation de jonctions codiffusées arsenic-phosphore. Ensuite les études de Solmi ont largement approfondi l'utilisation et la compréhension des phénomènes de codiffusion [SOL93] avec notamment l'étude de la formation des clusters d'arsenic [SOL98]. Law s'est penché sur les défauts d'implantation et l'ordre des implantations et des recuits [LAW91]. Le mode de diffusion « individuelle » des dopants dans le silicium est clairement expliqué par Pichler [PIC04]. La diffusion du phosphore est principalement interstitielle alors que celle de l'arsenic est principalement lacunaire.

En s'appuyant sur les études précédentes dans le domaine et au terme d'essais internes à STMicroelectronics, un procédé de fabrication des jonctions codiffusées arsenic-phosphore a été mis en production. Cependant, pour améliorer encore les performances et la fiabilité des jonctions arsenic-phosphore, il faut comprendre et visualiser la formation de ces jonctions. La compréhension de la codiffusion permettra, au niveau industriel, de calibrer les simulateurs en introduisant tous les effets dus à la codiffusion. Cette calibration permettra, par la suite, d'arriver à simuler la codiffusion et donc de développer de nouveaux produits avec de nouvelles caractéristiques de jonction. A un niveau plus fondamental, cette étude permettra d'apporter une brique supplémentaire pour la maîtrise des phénomènes de diffusion dans les semiconducteurs.

### III.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les échantillons et la procédure expérimentale utilisés pour notre étude.

### III.2.1 Description des échantillons

Le matériau utilisé comme substrat est du silicium monocristallin orienté <100> de type *p*, dopé bore, de résistivité de 10 à 13  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Pour l'étude de la diffusion « individuelle » des dopants, nous avons réalisé 5 séries d'échantillons alors que pour l'étude de la codiffusion 3 séries d'échantillons ont été réalisées. La fabrication des échantillons s'inspire d'un procédé utilisé en production. Les étapes d'oxydation et d'implantation ont été réalisées en salle de fabrication à STMicroelectronics.

#### III.2.1.1 Echantillons pour l'étude de la diffusion « individuelle » de l'arsenic

Après une oxydation thermique (à 1000 °C) du substrat de silicium monocristallin donnant lieu à une couche de  $\text{SiO}_2$  de 68 Å d'épaisseur, on réalise des implantations d'arsenic. La série n°3 est implantée à la dose de  $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> avec une énergie de 30 keV (créant une couche amorphe de 30 nm). C'est la série de référence pour l'arsenic. La série n°5 est implantée à la dose de  $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> avec une énergie de 15 keV (créant une couche amorphe de 25nm). C'est la série arsenic faible énergie. La série n°7 est implantée à la dose de  $1.75 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> avec une énergie de 30 keV. C'est la série arsenic faible dose.

#### III.2.1.2 Echantillons pour l'étude de la diffusion « individuelle » du phosphore

Deux séries ont été réalisées pour l'étude de la diffusion « individuelle » du phosphore. Pour la série n°1, après une croissance d'oxyde sur le silicium donnant lieu à une couche de  $\text{SiO}_2$  de 68 Å d'épaisseur, le phosphore est implanté à la dose de  $6.0 \times 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup> avec une énergie de 30 keV. Pour la série n°9, après une croissance d'oxyde de 20 Å d'épaisseur, le phosphore est implanté 4 fois à la dose de  $2.25 \times 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup> avec une énergie de 15 keV avec un angle d e7 °. Pour cette série, à chaque implantation, la plaquette subit une rotation de 90 °.

#### III.2.1.3 Echantillons pour l'étude de la codiffusion arsenic-phosphore

Trois séries ont été réalisées pour étudier les effets de codiffusion. Ces séries sont composées des implantations utilisées dans les séries pour l'étude de la diffusion « individuelle » des dopants. Ces 3 séries ont toutes eu le même début de procédé de fabrication. Une oxydation thermique (à 1000 °C) donnant lieu à une couche de  $\text{SiO}_2$  de 20 Å d'épaisseur, suivie de 4 implantations de Phosphore à la dose de  $2.25 \times 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup> avec une

énergie de 15 keV et avec une rotation de 90 ° à chaque implantation. L'implantation de phosphore est suivie d'un recuit RTP (Rapid Thermal Processing en anglais) à 920 °C pendant 18 secondes pour réparer les défauts d'implantation et activer le phosphore. Le recuit d'activation du phosphore est suivi d'une oxydation thermique (à 1000 °C), donnant lieu à une couche de SiO<sub>2</sub> de 68 Å d'épaisseur (sans retrait de l'oxyde de 20 Å d'épaisseur). Après l'oxydation thermique, on réalise une implantation de phosphore à une dose de  $6.00 \times 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup> avec une énergie de 30 keV. Ensuite on réalise différentes implantations d'arsenic en fonction de la série. La série n°15 est implantée à la dose de  $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> avec une énergie de 30 keV. C'est la série codiffusion de référence. La série n°17 est implantée à la dose de  $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> avec une énergie de 15 keV. C'est la série codiffusion faible énergie. La série n°19 est implantée à la dose de  $1.75 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> avec une énergie de 30 keV. C'est la série codiffusion faible dose.

### III.2.2 *Description des recuits*

Chaque plaquette correspondant à une série est découpée en plusieurs échantillons de 1 x 1 cm<sup>2</sup>. Nous utiliserons pour chaque série 5 échantillons. Un des échantillons n'est pas recuit. Les trois échantillons correspondant aux séries référence, faible dose et faible énergie sont recuits en même temps dans un four RTP (Rapid Thermal Processing en anglais) à la température constante de 950 °C nominale pendant 60, 300 et 900 secondes. Le dernier est recuit dans un four « SPIKE » à 1113 °C. Les recuits ont été choisis sur la base du procédé utilisé en ligne de production. En réalité les simulations montrent que la température à utiliser pour les recuits RTP est 990 °C et donc  $n_i = 8.925 \times 10^{+18}$  at/cm<sup>3</sup>.

#### III.2.2.1 Le recuit RTP

Le recuit RTP (Rapid Thermal Processing en anglais) est un recuit sous un flux d'azote pour éviter toute oxydation de la surface. La rampe de montée en température du four est de 98 °C/s. Le palier de température a été choisi à 950 °C pendant 60, 300 ou 900 secondes. La rampe de descente en température est de -17 °C/s. Les recuits RTP ont été réalisés à l'IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence).

### III.2.2.2 Le recuit « SPIKE »

Le recuit « SPIKE » est un recuit avec un palier à 450 °C pendant 35 secondes, sous un flux d'azote avec 5 % d'oxygène. La montée en température est de 75 °C/s jusqu'à 1113 °C puis la descente en température du four est de -35 °C/s (figure III-2). Les recuits « SPIKE » ont été réalisés en salle de fabrication à STMicroelectronics.

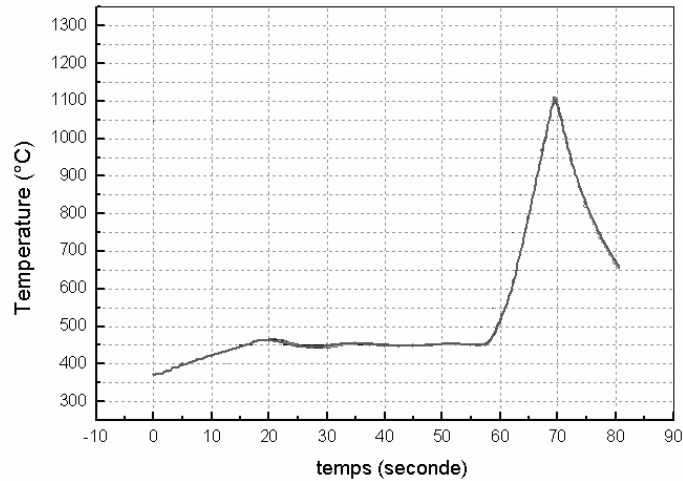


Figure III-2 : Synoptique du profil de température du recuit « SPIKE ».

### III.2.3 Mesure des concentrations par SIMS

Les échantillons ont tous été caractérisés par SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry en anglais) sur le même équipement de la plateforme CIMPACA (Centre Intégré de Microélectronique Provence-Alpes-Côte d'Azur), un appareil CAMECA de type IMS 7f. Les profils obtenus donnent la mesure de la concentration des dopants en fonction de la profondeur. Tous les profils SIMS ont été réalisés avec des ions primaires  $\text{Cs}^+$ , dans un vide de l'ordre de  $1.4 \times 10^{-9}$  mbar, avec un faisceau d'énergie primaire de 3 keV, ayant un angle d'incidence de 23.4 ° par rapport à la surface.

Les figures III-3 et III-4 récapitulent la procédure de fabrication des échantillons qui ont été caractérisés en SIMS. Le premier concerne les échantillons pour l'étude de la diffusion « individuelle » des dopants et le second concerne ceux de l'étude de la codiffusion. La première colonne de chaque tableau des figures III-3 et III-4 correspond au nom des échantillons.

Série	Oxyde (Å)	Implantation			Recuit	
		Ion	Energie (KeV)	Dose (at/cm²)	Température (°C)	temps (s)
3 a	68	As	30	1.75E+15	Non recuit	
3 c	68	As	30	1.75E+15	950	60
3 d	68	As	30	1.75E+15	950	300
3 e	68	As	30	1.75E+15	950	900
4	68	As	30	1.75E+15	1113	SPIKE
5 a	68	As	15	1.75E+15	Non recuit	
5 c	68	As	15	1.75E+15	950	60
5 d	68	As	15	1.75E+15	950	300
5 e	68	As	15	1.75E+15	950	900
6	68	As	15	1.75E+15	1113	SPIKE
7 a	68	As	30	1.75E+14	Non recuit	
7 c	68	As	30	1.75E+14	950	60
7 d	68	As	30	1.75E+14	950	300
7 e	68	As	30	1.75E+14	950	900
8	68	As	30	1.75E+14	1113	SPIKE
1 a	68	P	30	6.00E+13	Non recuit	
1 c	68	P	30	6.00E+13	950	60
1 d	68	P	30	6.00E+13	950	300
1 e	68	P	30	6.00E+13	950	900
2	68	P	30	6.00E+13	1113	SPIKE
9 a	20	P	15	4 x 2.25E+13	Non recuit	
9 c	20	P	15	4 x 2.25E+13	950	60
9 d	20	P	15	4 x 2.25E+13	950	300
9 e	20	P	15	4 x 2.25E+13	950	900
10	20	P	15	4 x 2.25E+13	1113	SPIKE

**Figure III-3 : Tableau récapitulant la procédure de fabrication des échantillons pour l'étude de la diffusion « individuelle » des dopants.**

Série	Oxyde (Å)	1				2		Oxyde (Å)	3			4			5	
		Implantation			Recuit		Implantation			Implantation		Recuit				
		Ion	Energie (KeV)	Dose (at/cm²)	Température (°C)	temps (s)	Ion		Energie (KeV)	Dose (at/cm²)	Ion	Energie (KeV)	Dose (at/cm²)	Température (°C)	temps (s)	
15 a	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	30	1.75E+15	Non recuit		
15 c	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	30	1.75E+15	950	60	
15 d	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	30	1.75E+15	950	300	
15 e	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	30	1.75E+15	950	900	
16	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	30	1.75E+15	1113	SPIKE	
17 a	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	15	1.75E+15	Non recuit		
17 c	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	15	1.75E+15	950	60	
17 d	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	15	1.75E+15	950	300	
17 e	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	15	1.75E+15	950	900	
18	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	15	1.75E+15	1113	SPIKE	
19 a	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	30	1.75E+14	Non recuit		
19 c	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	30	1.75E+14	950	60	
19 d	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	30	1.75E+14	950	300	
19 e	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	30	1.75E+14	950	900	
20	20	P	15	4 x 2.25E+13	920	18	68	P	30	6.00E+13	As	30	1.75E+14	1113	SPIKE	

**Figure III-4 : Tableau récapitulant la procédure de fabrication en cinq étapes des échantillons pour l'étude de la codiffusion arsenic-phosphore.**

### III.3 RESULTATS

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats des caractérisations SIMS de nos échantillons. Nous commencerons par ceux dopés arsenic « individuels », puis ceux dopés phosphore « individuels » et nous terminerons par ceux dopés arsenic et phosphore. Les profils obtenus montrent la concentration des dopants en fonction de la profondeur.

#### III.3.1 Résultats SIMS

Les profils de la série n°3 (arsenic seul de référence), montrent une forte diffusion de l'arsenic en fonction du temps de recuit. Les pentes des profils sont abruptes. Chaque profil

présente un plateau (figure III-5). La diffusion ne suit pas l'équation de Fick (sinon le profil aurait été de type gaussien), le coefficient de diffusion varie avec la concentration d'arsenic. Dans la figure III-5, les profils de l'arsenic « SPIKE » et recuit RTP 60 secondes sont quasiment superposés.

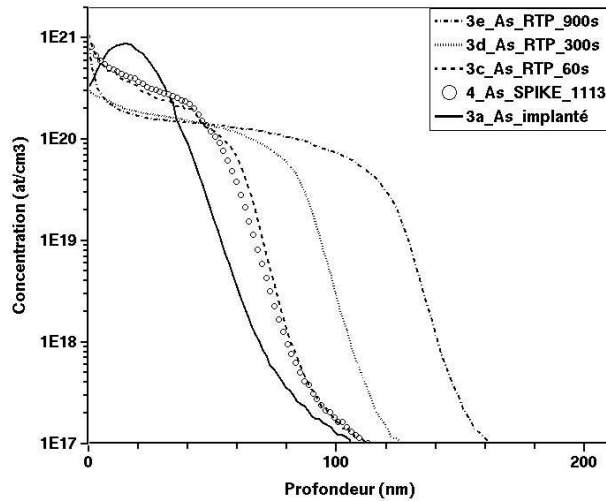


Figure III-5 : Profils SIMS de l'arsenic dans les échantillons de la série n°3 (arsenic de référence).

Les profils de la série n°5 (arsenic seul, faible énergie), montrent aussi une forte diffusion de l'arsenic en fonction du temps de recuit. Les pentes des profils sont abruptes. Chaque profil présente un plateau (figure III-6). Les profils ont une forme identique à ceux de la série n°3.

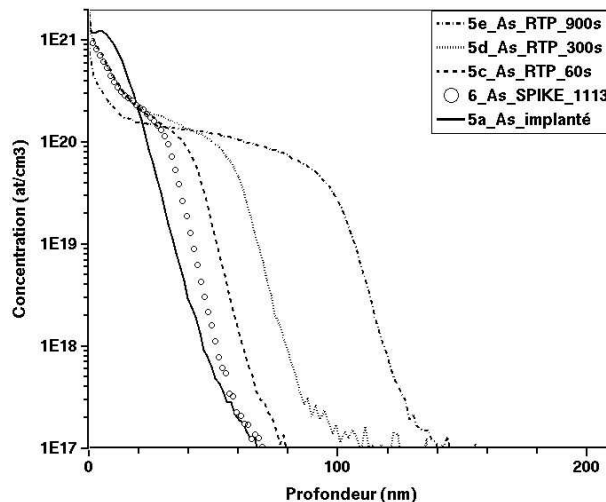


Figure III-6 : Profils SIMS de l'arsenic dans les échantillons de la série n°5 (arsenic faible énergie).

En revanche, les profils de la série n°7 (arsenic seul, faible dose), montrent une faible diffusion de l'arsenic en fonction du temps de recuit. Les pentes des profils sont toujours



abruptes mais le plateau est moins prononcé (figure III-7). Dans la figure III-7, les profils de l'arsenic « SPIKE » et recuit RTP 60 secondes sont quasiment superposés.

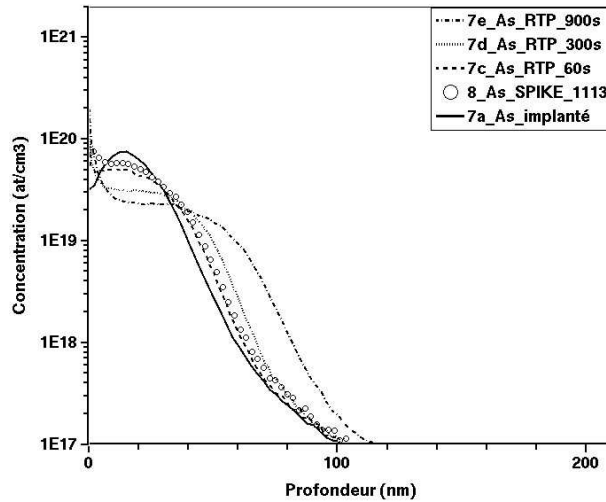


Figure III-7 : Profils SIMS de l'arsenic dans les échantillons de la série n°7 (arsenic faible dose).

Les profils des séries n°1 et n°9 (du phosphore seul) présentent une diffusion classique du phosphore en fonction du temps de recuit. Les profils sont de type gaussien (figures III-8 et III-9). Les pentes des profils sont faibles et il n'y a pas de plateau. Dans les figures III-8 et III-9, les profils du phosphore « SPIKE » et recuit RTP 60 secondes sont quasiment superposés.

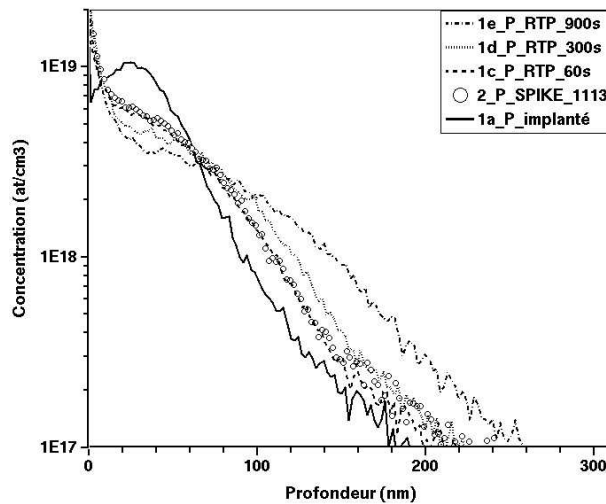


Figure III-8 : Profils SIMS du phosphore dans les échantillons de la série n°1.

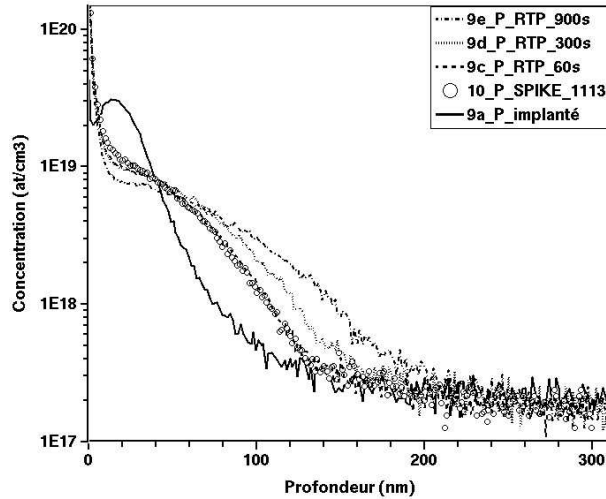


Figure III-9 : Profils SIMS du phosphore dans les échantillons de la série n°9.

Les profils qui suivent, correspondent aux séries implantées phosphore et arsenic. Les profils de l'arsenic codiffusé ont la même allure que les profils de l'arsenic diffusé seul (voir profils figure IV-5). Les profils du phosphore présentent en revanche deux modifications par rapport à ceux du phosphore diffusant seul. La première est l'apparition d'un plateau et la seconde est une accumulation du profil de phosphore à la profondeur où le profil d'arsenic coupe celui du phosphore (surtout visible sur les recuits à 300 et à 900 secondes des figures III-10 et III-11). Dans les figures III-10, III-11 et III-12, les profils du phosphore « SPIKE » et recuit RTP 60 secondes sont quasiment superposés.

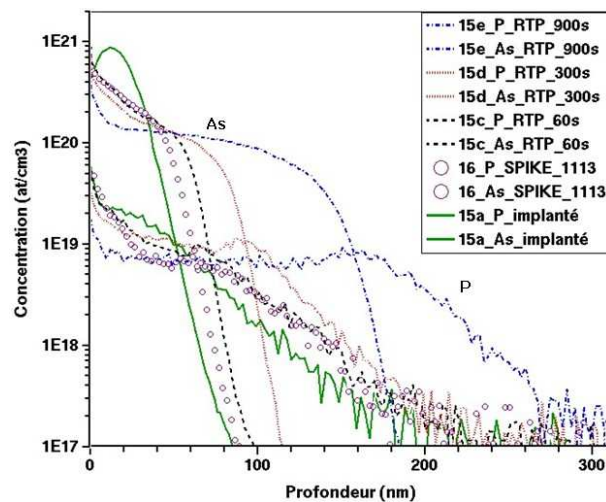


Figure III-10 : Profils SIMS après codiffusion de l'arsenic et du phosphore dans les échantillons de la série n°15 (arsenic codiffusé de référence).

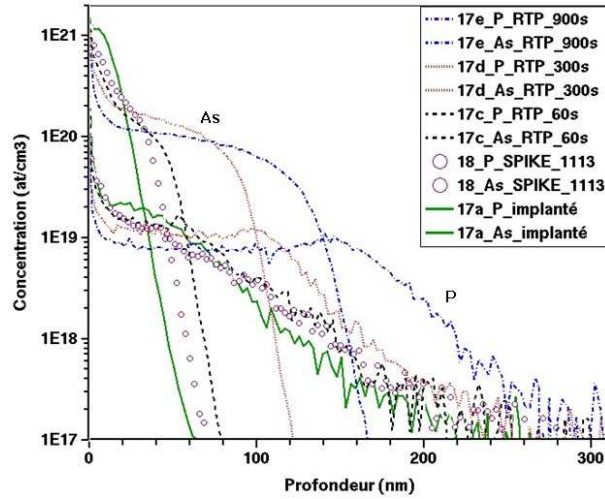


Figure III-11 : Profils SIMS après codiffusion de l'arsenic et du phosphore dans les échantillons de la série n°17 (arsenic codiffusé faible énergie).

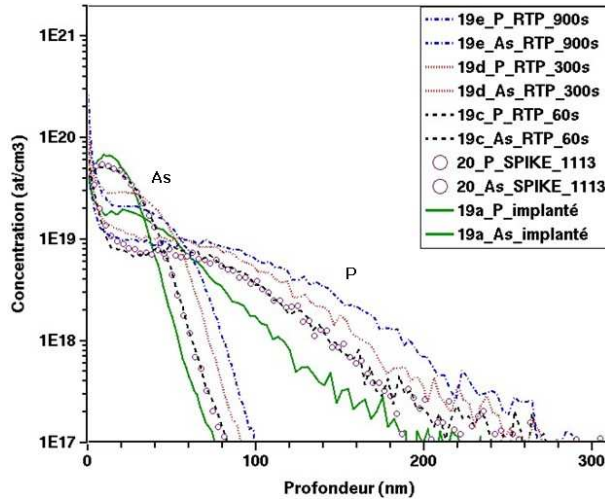


Figure III-12 : Profils SIMS après codiffusion de l'arsenic et du phosphore dans les échantillons de la série n°19 (arsenic codiffusé faible énergie).

Nous venons de présenter tous les résultats SIMS que nous avons obtenus. Ces profils unidimensionnels de distribution des dopants vont nous servir à étudier et à discuter les phénomènes de diffusion de l'arsenic, du phosphore et de codiffusion arsenic-phosphore.

### III.4 DISCUSSION

Dans ce paragraphe, nous allons discuter de la diffusion « individuelle » des dopants et de la codiffusion arsenic-phosphore. Pour appuyer notre discussion, nous utiliserons comme support la simulation. Nous avons réalisé les simulations avec un temps de recuit RTP de 990°C (voir partie III.4.5.2). Si nous réussissons à obtenir un bon accord entre la simulation et

les résultats expérimentaux, nous pourrions alors identifier les effets physiques entrant en jeu dans la codiffusion. Dans cette partie, les profils SIMS expérimentaux sont représentés par des symboles « carrés » et les profils simulés par des traits continus.

#### III.4.1 Diffusion « individuelle » de l'arsenic

Avant de commencer la discussion relative à la diffusion de l'arsenic, nous allons étudier le profil d'implantation sans recuit. Le simulateur calcule le profil d'implantation d'après les tables TAURUS (ce sont des tables définies à partir de calculs TRIM et de profils SIMS) [TIA04]. Sur la figure III-13, nous constatons que les profils d'implantations sont bien simulés et qu'aucun effet particulier n'est observé. Les tables TAURUS sont une bonne base pour le calcul du profil implanté, nous n'avons donc rien changé dans le modèle d'implantation. Cette simulation nécessite d'être bien calibrée car elle est le point de départ des calculs de diffusion du simulateur.

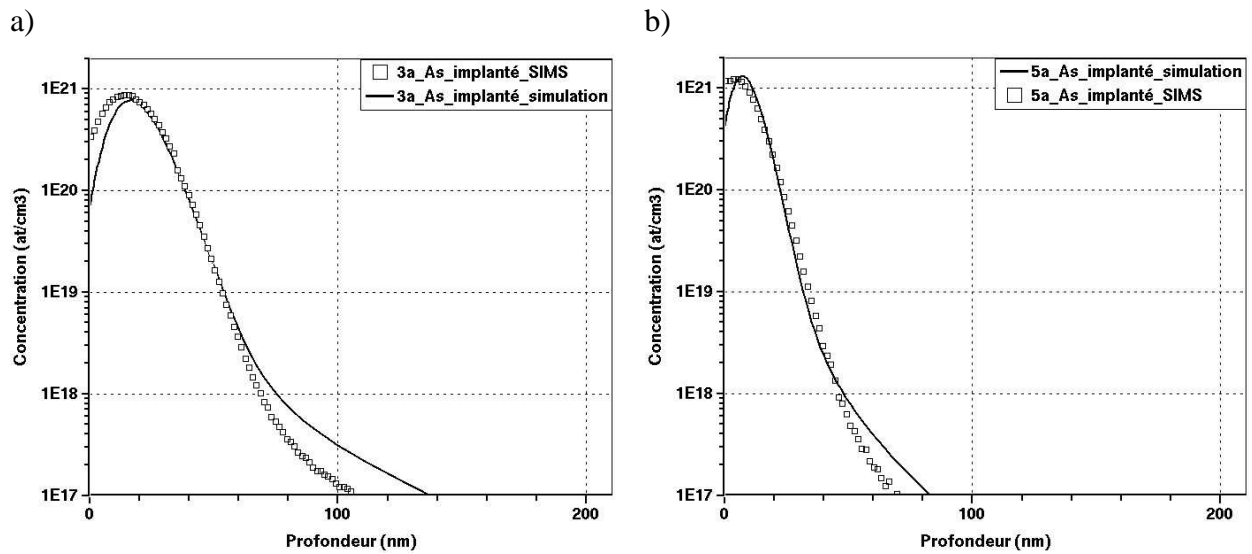
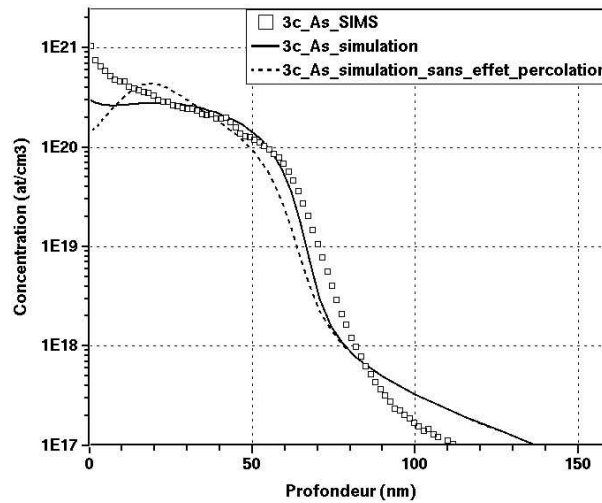


Figure III-13 : Comparaison des profils d'arsenic implanté mesurés et simulés pour a) la série 3 et b) la série 5.

Une fois les profils implantés de l'arsenic bien simulés, nous avons simulé les profils diffusés. Au départ, les profils de l'arsenic mesurés expérimentalement par SIMS et simulés par SProcess ne se superposaient pas. Nous avons dû prendre en compte l'effet de percolation pour y arriver. A partir du seuil de concentration d'arsenic choisi après calibration à  $1.9 \times 10^{20}$  at/cm<sup>3</sup>, le coefficient de diffusion de l'arsenic est multiplié par le coefficient  $F$  défini par l'équation III-1.

$$F = 1 + \left( \frac{C_{As}}{1.9 \times 10^{20}} \right)^{3.5} \quad \text{équation III-1}$$

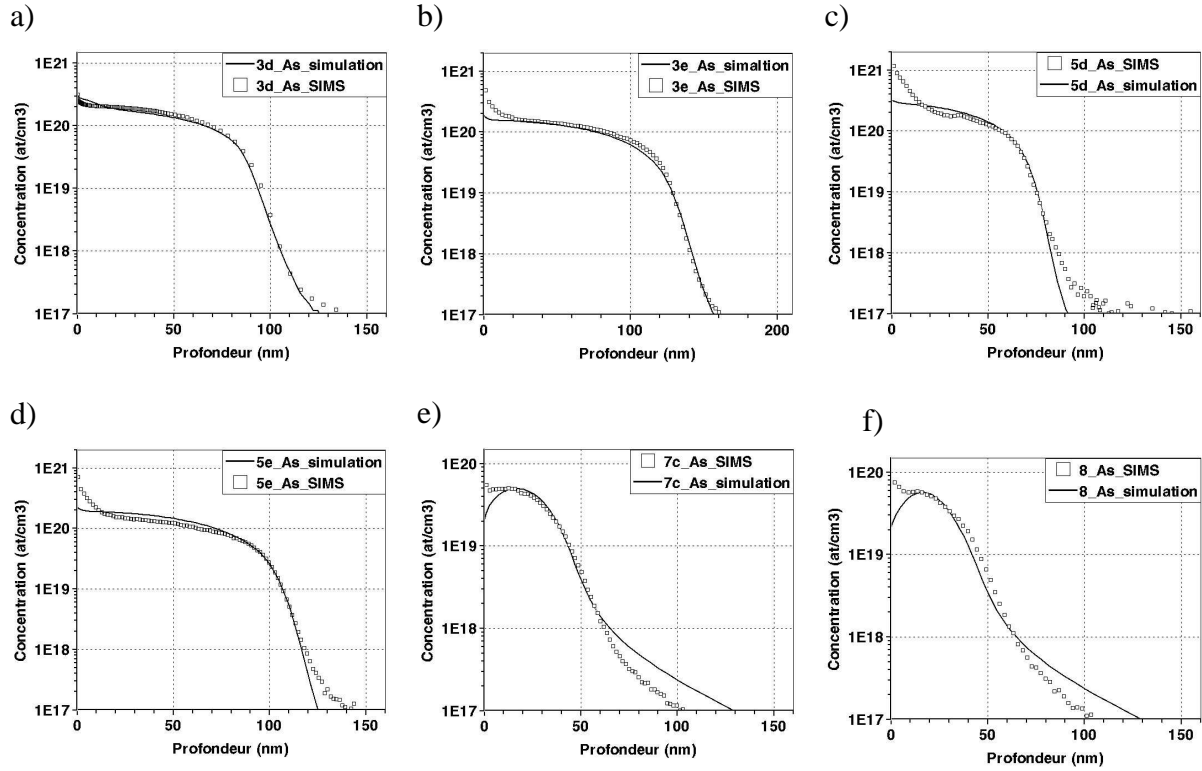
La figure III-14 présente les résultats des simulations avec et sans l'effet de percolation (respectivement trait plein et trait pointillé). Nous constatons qu'il y a un meilleur accord entre la simulation et les SIMS lorsque l'effet de percolation est « activé » au niveau du simulateur. Dans ce cas, le profil simule mieux le plateau et le début de la décroissance. Il est essentiel de prendre en compte l'effet de percolation pour les doses d'implantation de l'arsenic de cette importance (forte dose).



**Figure III-14 : Simulation de la diffusion de l'arsenic lors d'un recuit RTP à 950 °C pendant 60 secondes pour un implant de  $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, réalisé à 30 keV, sans percolation (pointillé), avec percolation (trait continu).**

Avec la prise en compte du phénomène de percolation, le modèle de diffusion peut être considéré comme calibré. Les simulations des autres profils de l'arsenic nous permettent d'obtenir une bonne tendance prédictive, c'est-à-dire un accord entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux mesurés en SIMS (figure III-15).

Le modèle de l'arsenic étant calibré et les profils SIMS correctement simulés, nous pouvons nous servir du programme de diffusion pour en extraire les données physiques de la diffusion. La diffusion de l'arsenic est à 62 % de type lacunaire et à 38 % de type interstitielle dans les conditions intrinsèques. Le préfacteur des coefficients de diffusion ainsi que les énergies d'activation des différents coefficients de diffusion de l'arsenic sont donnés dans la figure III-16.



**Figure III-15 : Profils d'arsenic mesurés par SIMS et simulés par SProcess (avec percolation).  
Echantillons a) 3d, b) 3e, c) 5d, d) 5e, e) 7c, f) 8.**

	$D_0$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (eV)
Paire arsenic-interstitiel chargée négativement une fois	9.3	4.15
Paire arsenic-interstitiel neutre	0.012	3.44
Paire arsenic-lacune chargée négativement une fois	15.5	4.15
Paire arsenic-lacune neutre	0.02	3.44

**Figure III-16 : Tableau récapitulatif des données de diffusion de l'arsenic d'après nos simulations.**

Nous avons utilisé le modèle défini par Zographos *et al.* [ZOG07] pour calculer les concentrations des défauts <311> et celles des boucles de dislocation.

Pour les agrégats d'arsenic (ou clusters), nous avons considéré la formation d'agrégats de type As<sub>3</sub>V. Nous avons considéré que la vitesse de formation des agrégats d'arsenic dans le silicium suit une loi d'Arrhenius avec un préfacteur égal à  $7.0 \times 10^6$  cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> et une énergie d'activation égale à 3.825 eV. La solubilité totale de l'arsenic dans le silicium est calculée à partir d'une loi d'Arrhenius avec un préfacteur de  $1.1 \times 10^{23}$  cm<sup>-3</sup> et une énergie d'activation de 0.415 eV.

La ségrégation de l'arsenic à l'interface oxyde-silicium est prise en compte dans le simulateur, la base des calculs du simulateur suivant des lois d'Arrhenius dont les données sont reprises dans la figure III-17 :

	Préfacteur	Energie d'activation (eV)
Concentration maximale d'arsenic qui ségrége à l'interface Si-SiO <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	0.45
Vitesse de capture de l'arsenic du côté du silicium	$6.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	2.80
Vitesse d'émission de l'arsenic du côté du silicium	$6.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	2.53
Vitesse de capture de l'arsenic du côté de l'oxyde	$1.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	1.5
Vitesse d'émission de l'arsenic du côté de l'oxyde	$4.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	1.94

**Figure III-17 : Tableau récapitulatif des données calculées de la ségrégation de l'arsenic à l'interface silicium-oxyde de silicium.**

Nous constatons que le début de chaque SIMS (figures III-5 à III-15) présente un pic de concentration à l'interface oxyde-silicium. L'interface est un site de piégeage de l'arsenic, accélérant sa diffusion à l'interface [SOL03]. Ce pic est un couplage de plusieurs phénomènes :

- Le phénomène de SPER « Solid Phase Epitaxy Regrowth » qui a lieu au tout début du recuit. Lors de la recristallisation, une vague d'atomes d'arsenic est poussée vers l'interface [FAS00, VEN03].
- Le phénomène de ségrégation à l'interface oxyde-silicium qui est présent tout au long du recuit est un phénomène continu. Une partie des atomes d'arsenic diffuse vers l'interface oxyde-silicium à la recherche de sites d'énergie minimale [STE07a, STE07b].

D'après nos expériences, les phénomènes de SPER et de ségrégation sont très difficiles à dissocier expérimentalement l'un de l'autre. De plus, ce pic de forte concentration d'interface est modifié par la mesure SIMS (effet de matrice défini dans le chapitre II). Nous ne sommes pas arrivés à simuler ce pic. En modifiant les paramètres de formation des clusters ou bien les paramètres de ségrégation, soit le simulateur ne converge plus, soit les modifications n'ont aucune influence sur le profil simulé. La calibration de ce pic est très longue et assez délicate car beaucoup de paramètres entrent en jeu. Cependant, cette partie de la distribution des dopants ayant un moindre intérêt sur les propriétés finales du composant par rapport au

plateau ou même à la profondeur de diffusion, nous n'avons pas approfondi la calibration de cette zone, mais avons focalisé nos efforts sur le plateau et la pente du profil (profondeur de jonction).

#### III.4.2 Diffusion « individuelle » du phosphore

Comme pour l'arsenic, avant d'étudier la diffusion « individuelle » du phosphore, nous avons vérifié que le profil d'implantation « individuel » du phosphore est bien simulé par SProcess en utilisant les tables TAURUS. Nous constatons sur la figure III-18, que le profil d'implantation du phosphore est correctement simulé.

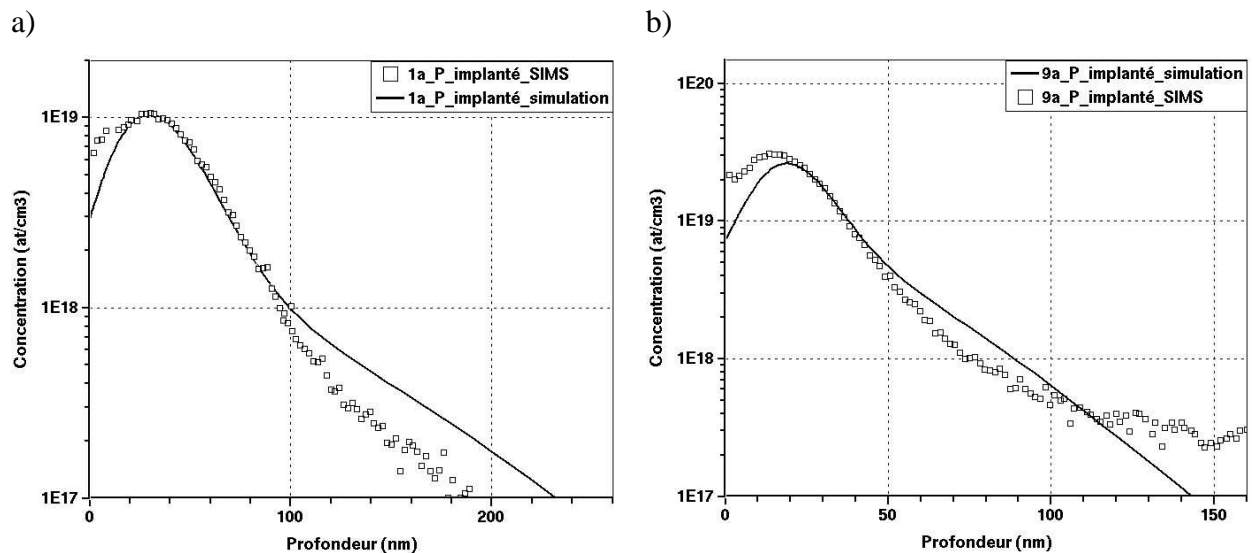


Figure III-18 : Profils du phosphore implanté mesuré par SIMS et simulé pour a) les séries n°1 et b) n°9.

Une fois les profils du phosphore implantés bien simulés, nous avons simulé les profils diffusés. Nous avons utilisé les paramètres préalablement définis par STMicroelectronics pour simuler la diffusion du phosphore. Nous avons obtenu un assez bon accord entre les profils simulés et les profils expérimentaux. Nous n'avons pas trouvé d'ajustements ou de paramètres permettant une nette amélioration des simulations. Nous considérons donc le modèle de simulation du phosphore calibré. La figure III-19 illustre la simulation de la diffusion du phosphore correspondant à notre procédé expérimental pour différents recuits et différentes implantations.



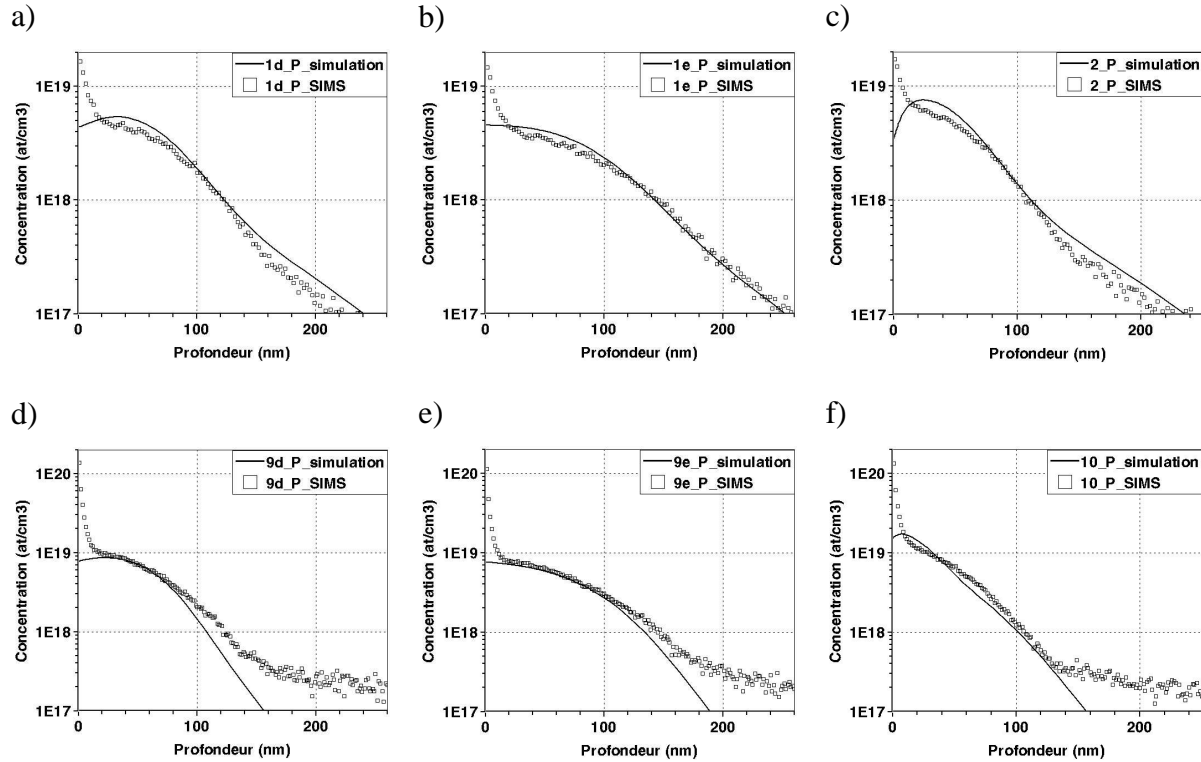


Figure III-19 : Profils du phosphore mesurés par SIMS et simulés avec SProcess. Echantillons a) 1d, b) 1e, c) 2, d) 9d, e) 9e, f) 10.

Nous constatons que, dans nos conditions expérimentales, les résultats relatifs à la diffusion du phosphore sont bien simulés. Cela signifie que les paramètres utilisés par défaut dans le simulateur ne nécessitent aucune modification. La diffusion du phosphore est à 95 % de type interstitiel et à moins de 5 % de type lacunaire dans les conditions intrinsèques. Les coefficients de diffusion et énergies d'activation utilisés dans le simulateur sont donnés dans la figure III-20 :

	$D_0$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (eV)
Paire phosphore-interstitiel chargée négativement une fois	0.324	3.647
Paire phosphore-interstitiel neutre	0.6	3.482
Paire phosphore-lacune chargée négativement deux fois	$3.2 \times 10^{-5}$	2.9
Paire phosphore-lacune chargée négativement une fois	$2.0 \times 10^{-9}$	1.8
Paire phosphore-lacune neutre	$5.0 \times 10^{-9}$	1.8

Figure III-20 : Tableau récapitulatif des données de diffusion du phosphore dans nos simulations.

Comme ce fut le cas pour la diffusion « individuelle » de l'arsenic, nous avons utilisé le modèle défini par Zographos *et al.* [ZOG07] pour calculer les concentrations des défauts <311> et des boucles de dislocation.

Le pic de concentration au début du profil SIMS a la même origine que celui de l'arsenic (SPER, ségrégation).

Nous avons utilisé les agrégats de phosphore (clusters) sous la forme  $P_3V$ . La vitesse de formation de ces agrégats dans le silicium suit une loi d'Arrhenius avec un préfacteur de  $8 \times 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et une énergie d'activation de 3.5 eV. La solubilité totale du phosphore dans le silicium est calculée à partir d'une loi d'Arrhenius avec un préfacteur de  $1.85 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et une énergie d'activation de 0.27 eV.

Par défaut, la ségrégation du phosphore à l'interface oxyde-silicium est prise en compte dans le simulateur, la base des calculs du simulateur suivant des lois d'Arrhenius dont les données sont reprises dans la figure III-21. Cependant, dans le cas de la codiffusion, nous avons remarqué que nous obtenons un meilleur accord entre les profils mesurés et simulés si la ségrégation du phosphore n'est plus prise en compte.

	Préfacteur	Energie d'activation (eV)
Concentration maximale de phosphore qui ségrège à l'interface Si-SiO <sub>2</sub>	$1.52 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	0.60
Vitesse de capture de phosphore du côté du silicium	$1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	3.40
Vitesse d'émission de phosphore du côté du silicium	$8.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	3.40
Vitesse de capture de phosphore du côté de l'oxyde	$1.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	2.75
Vitesse d'émission de phosphore du côté de l'oxyde	$1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	3.05

**Figure III-21 : Tableau récapitulatif des données concernant la ségrégation du phosphore à l'interface silicium / oxyde de silicium.**

Après avoir calibré les modèles de diffusion « individuelle » de l'arsenic et du phosphore, nous allons utiliser ces modèles pour étudier la diffusion de ces deux dopants lorsqu'ils sont tous les deux présents dans le silicium.

### III.4.3 Codiffusion arsenic-phosphore

Dans ce paragraphe, nous allons discuter des effets de la codiffusion arsenic-phosphore. Pour cela, nous aborderons, dans un premier temps, l'effet de la codiffusion sur la diffusion de l'arsenic. Puis, dans un second temps, nous aborderons l'effet de la codiffusion sur la

diffusion du phosphore. La figure III-22 montre les profils SIMS de l'arsenic et du phosphore après un recuit RTP à 950 °C pendant 60 et 900 secondes.

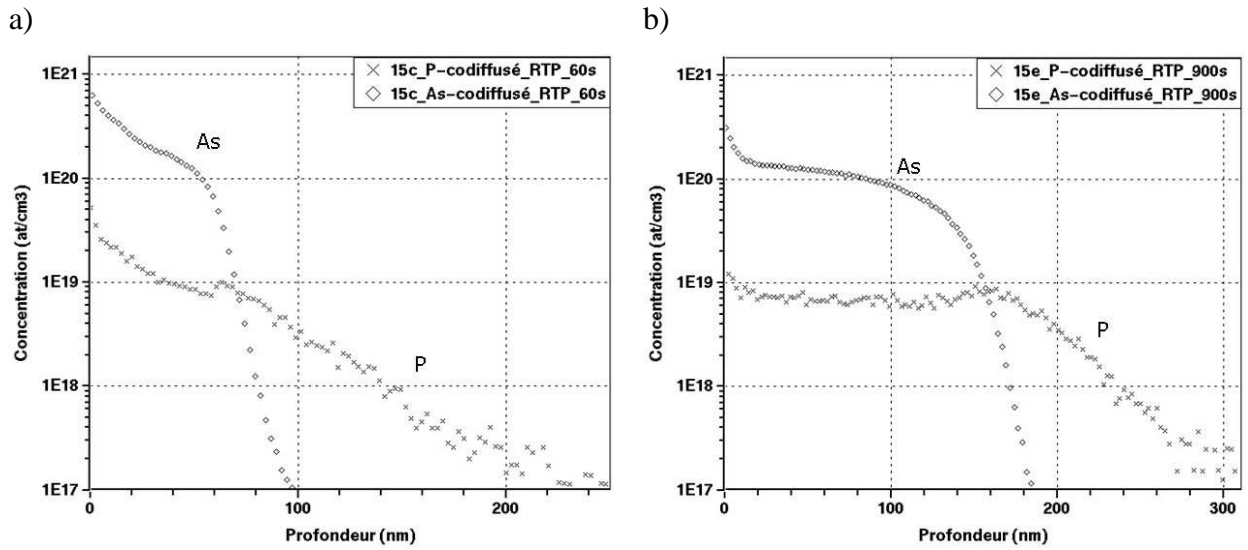


Figure III-22 : Profil SIMS de l'arsenic et du phosphore dans un échantillon de la série codiffusée de référence après a) un recuit RTP de 60 s et b) un recuit RTP de 900 s.

Comme pour la diffusion « individuelle » des dopants, nous nous servons de la simulation comme support pour notre étude. Avant de discuter de la codiffusion, nous devons vérifier qu'avant tout recuit, l'implantation des dopants est correctement simulée lorsque l'arsenic et le phosphore sont implantés ensemble. Sur la figure III-23 sont présentés les profils mesurés et simulés à partir de calculs utilisant les tables TAURUS.

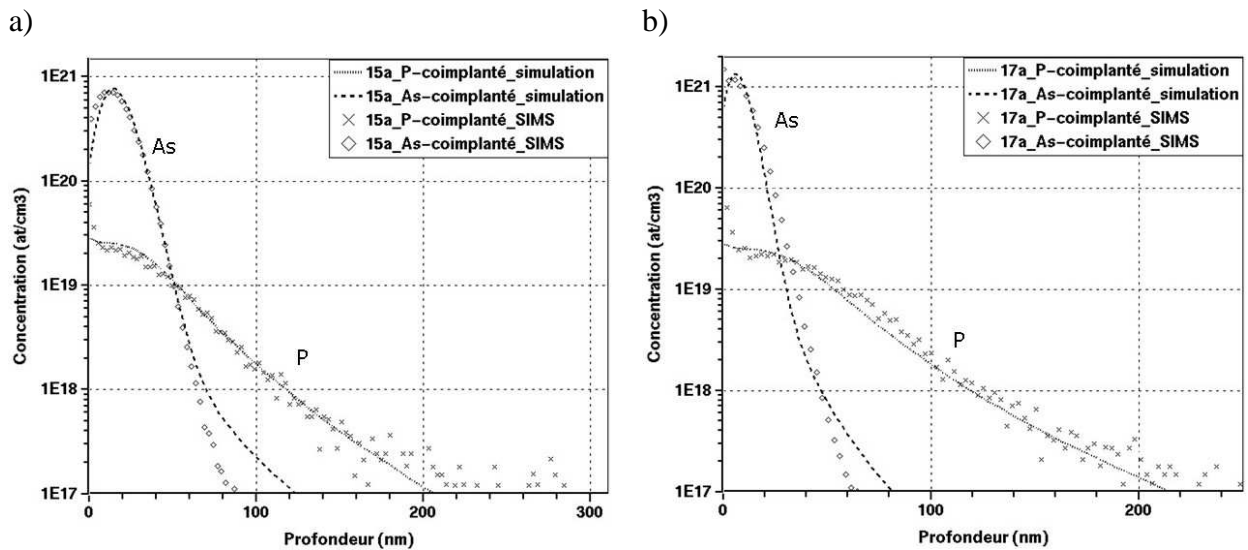


Figure III-23 : Profils initiaux mesurés (losanges et croix) et simulés (lignes) pour les échantillons a) n°15a et b) n°17a.

Nous voyons que les profils simulés sont en bon accord avec les profils mesurés. La simulation de l'implantation étant correctement calibrée, cela garantit que les effets de codiffusion éventuellement observés ne proviennent ni d'une mauvaise définition des conditions initiales ni directement d'un manque dû à l'évolution des défauts d'implantation.

#### III.4.3.1 Effets de la codiffusion sur les profils de l'arsenic

Dans cette partie, nous allons montrer et discuter les effets de codiffusion sur l'arsenic. Les figures III-24, III-25 et III-26 présentent, pour chaque série, les profils SIMS de l'arsenic mesurés après un recuit à la température de 950 °C pendant 60, 300 et 900 secondes (diffusion « individuelle » en traits pointillés et codiffusion en traits pleins), ainsi que les profils des recuits de type « SPIKE » et les profils implantés sans recuits.

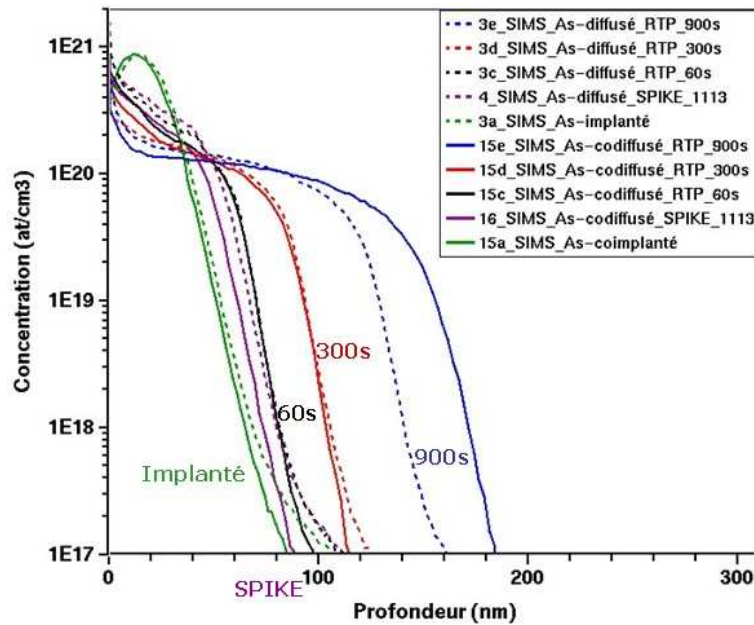


Figure III-24 : Profil SIMS de l'arsenic diffusé (en pointillé) et codiffusé (en trait continu) pour la série d'implant d'arsenic de référence.

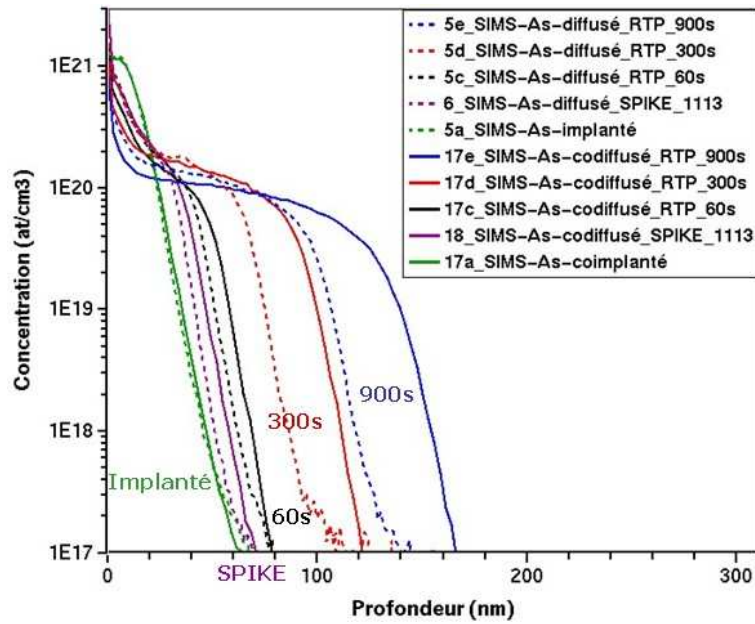


Figure III-25 : Profil SIMS de l'arsenic diffusé (en pointillé) et codiffusé (en trait continu) pour la série d'implants d'arsenic réalisée à faible énergie.

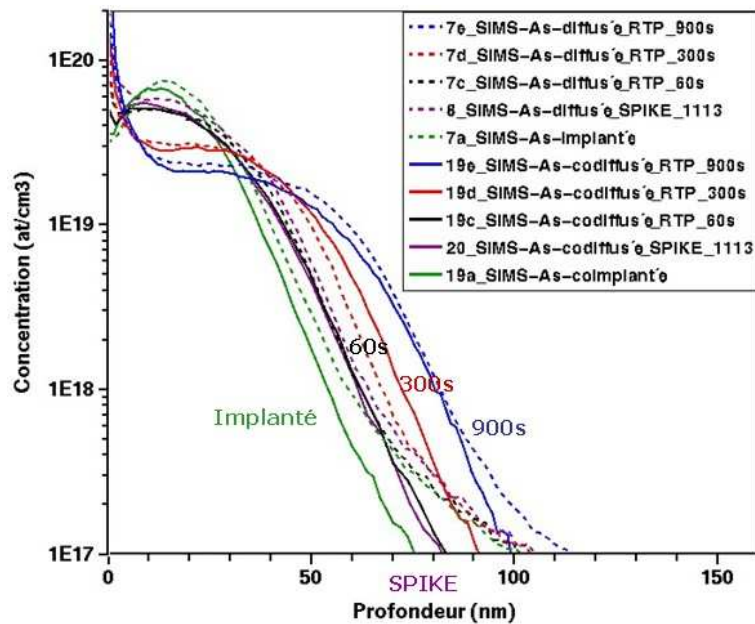
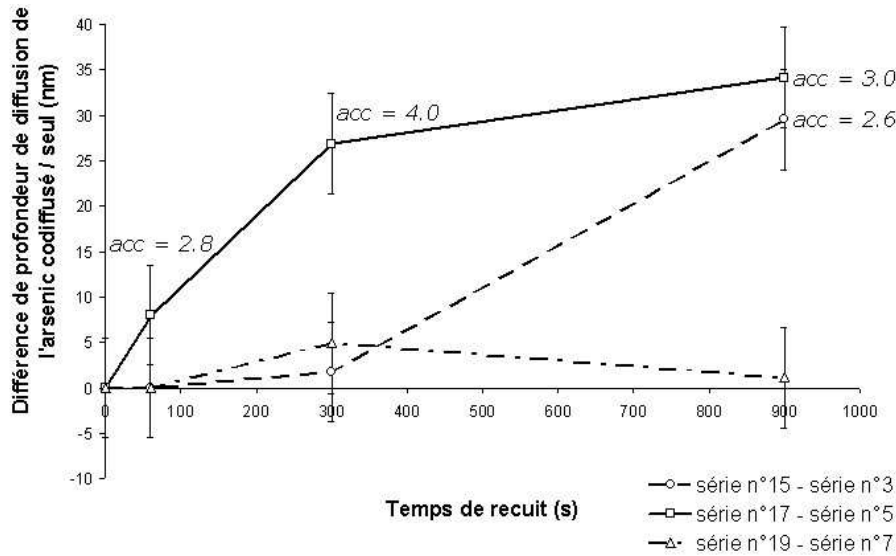


Figure III-26 : Profil SIMS de l'arsenic diffusé (en pointillé) et codiffusé (en trait continu) pour la série d'implants d'arsenic réalisée à faible dose.

Sur la plupart de nos résultats, nous observons nettement un effet de codiffusion de l'arsenic en présence de phosphore. Il se manifeste par une diffusion plus rapide que lorsque l'arsenic est seul dans l'échantillon. Pour étudier cette accélération nous avons tracé le graphique suivant, qui présente la différence de profondeur de diffusion mesurée à la concentration de  $1 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$  (voir profils des séries n°15 et n°3 de la figure III-24, des

séries n°17 et n°5 de la figure III-25 et des séries n°19 et n°7 de la figure III-26) entre l'arsenic diffusé seul et l'arsenic codiffusé, en fonction du temps de recuit à 950 °C.



**Figure III-27 : Différence de profondeur de diffusion à  $1 \times 10^{18}$  at/cm<sup>3</sup> entre l'arsenic diffusé et l'arsenic codiffusé en fonction du temps de recuit à 950 °C.**

Nous constatons sur ce graphique qu'à une faible dose d'implantation ( $1.75 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>) et à forte énergie (30 keV), séries n°19 et n°7, considérant les barres d'erreurs de mesure, l'écart des profondeurs de diffusion entre le profil codiffusé et celui diffusé peut être considérée comme constant. De plus, cet écart étant de l'ordre de grandeur de la résolution en profondeur du SIMS ( $\pm 5.5$  nm), il peut être considéré comme nul. Il n'y a donc pas d'effet de codiffusion pour ces séries (faible dose).

Pour les séries à forte dose d'implantation ( $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>) et forte énergie (30 keV), série n°15 et n°3, nous observons que ce n'est qu'après 300 secondes de recuit que la différence de profondeur de diffusion augmente. Celle-ci se traduit par une accélération de l'arsenic lorsqu'il diffuse avec le phosphore (accélération de 2.6 à 900 secondes).

Pour les série à forte dose d'implantation ( $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>) et faible énergie (15 keV), série n°17 et n°5, nous observons le même effet que pour les séries n°15 et n°3 mais dès 60 secondes (accélération de l'arsenic en présence de phosphore). Sur cette courbe, nous constatons aussi que la différence de profondeur de diffusion est quasiment constante à partir de 300 secondes.

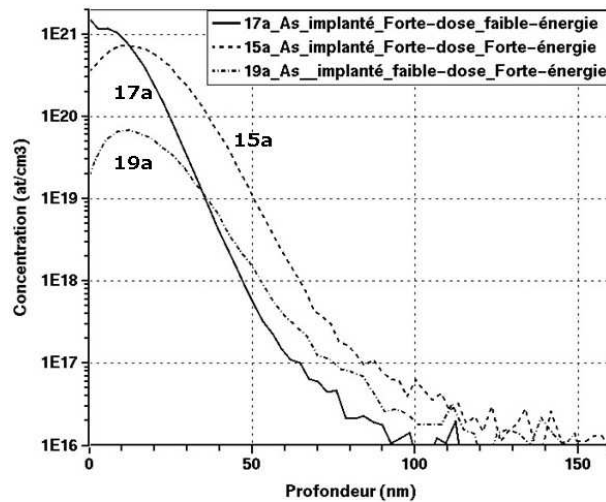
Pour quantifier l'accélération de la diffusion de l'arsenic en présence de phosphore, en utilisant les différences de longueurs de diffusion mesurées expérimentalement ( $\Delta L$ ) et

présentées sur la figure III-27, nous avons calculé le rapport des coefficients de diffusion de l'arsenic (noté *acc* sur la figure III-27)  $acc = \frac{D_{As}^{Codiff}}{D_{As}^{Diff}}$ , grâce à l'équation

$$D_{As}^{Codiff} = \left[ \frac{\Delta L}{\sqrt{t}} + \sqrt{D_{As}^{Diff}} \right]^2 \cdot D_{As}^{Diff} \text{ et } D_{As}^{Diff} \text{ sont les coefficients de diffusion de l'arsenic}$$

respectivement lorsqu'il diffuse avec le phosphore et lorsqu'il diffuse seul.  $D_{As}^{Diff}$  peut être calculé à l'équilibre en utilisant le tableau de la figure III-16. On trouve dans nos conditions de température (990 °C) et de dopage ( $2 \times 10^{+20}$  at/cm<sup>3</sup>),  $D_{As}^{Diff} = 240 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s. Les valeurs du rapport *acc*, correspondent à l'accélération du coefficient de diffusion de l'arsenic en présence de phosphore. Elles sont présentées sur la figure III-27 en fonction du temps de recuit.

L'effet de codiffusion se traduit donc par une accélération puis une décélération des atomes d'arsenic. Le délai d'apparition de cet effet varie en fonction de l'énergie d'implantation. Les phénomènes de diffusion transitoire sont généralement principalement liés à l'existence de défauts hors équilibres (étendus et / ou ponctuels) qui influencent la diffusion et qui ont des caractéristiques (taille, concentration...) qui varient pendant le recuit. Cependant, les caractéristiques des défauts étendus d'implantation, en général, dépendent plus de la dose que de l'énergie d'implantation. De plus, l'effet de l'énergie d'implantation sur la codiffusion peut aussi s'expliquer indépendamment de la formation de défauts d'implantation, qui à priori sont correctement simulés par SProcess. En effet, nous avons vu que l'effet de codiffusion dépend aussi de la dose (comparaison entre séries n°19 et n°7 avec séries n°15 et n°3). La figure III-28 présente les profils SIMS de l'arsenic après implantation pour les séries n°15 (codiffusion de référence), n°17 (codiffusion faible énergie) et n°19 (codiffusion faible dose).



**Figure III-28 : Profils SIMS implantés des séries n°15 (codiffusion de référence), n°17 (codiffusion faible énergie) et n°19 (codiffusion faible dose).**

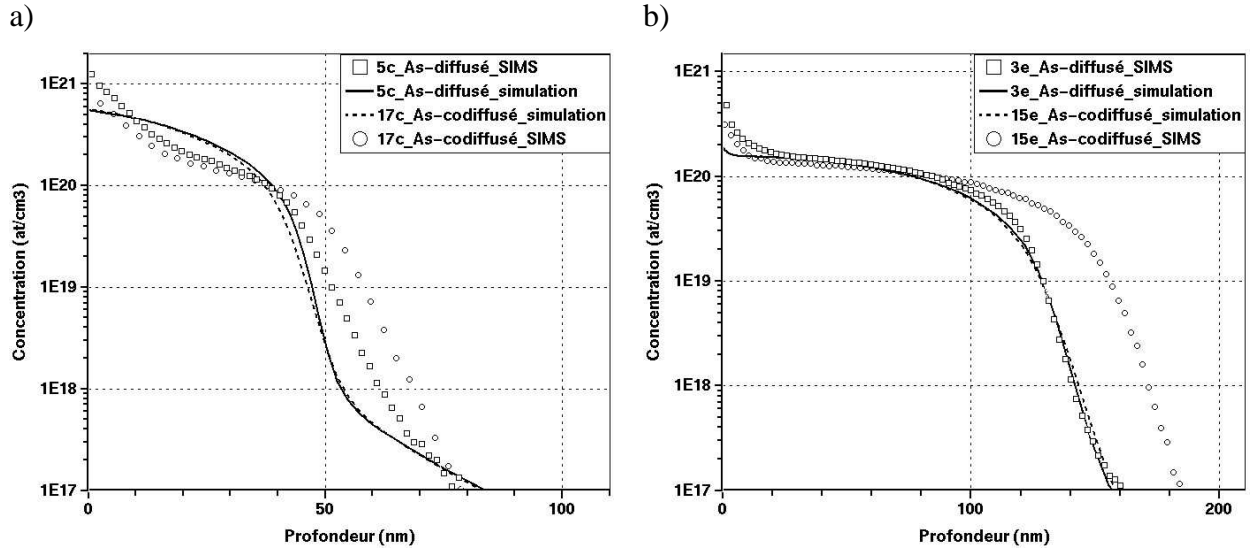
Nous observons que la concentration maximale d'arsenic (hauts des profils) est la plus faible ( $7 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$ ) pour la série n°19 (faible dose et forte énergie), elle est élevée ( $7 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$ ) pour la série n°15 (forte dose et forte énergie) et elle est encore un peu plus élevée ( $1.2 \times 10^{21} \text{ at/cm}^3$ ) pour la série n°17 (forte dose et faible énergie).

Or comme nous venons de le voir, l'effet de codiffusion n'est visible que pour les séries n°17 et n°15 (voir figure III-27). Nous en concluons donc que cet effet n'existe qu'aux fortes doses d'implantation ( $1.75 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ ) et que plus la concentration d'arsenic est élevée (donc plus l'énergie d'implantation est faible), plus cet effet apparaît rapidement au cours du recuit RTP.

Ces remarques montrent que l'effet de codiffusion n'est pas lié à un effet de TED classique (Transient Enhanced Diffusion, accélération de la diffusion due aux défauts causés par l'implantation qui se traduit par une forte accélération au début du recuit suivie d'une diffusion classique après quelques secondes). De plus, on observe que les profils initiaux d'arsenic implanté et coimplanté sont les mêmes (figure III-23), cela confirme que l'implantation de phosphore, antérieure à celle de l'arsenic, n'engendre pas de défauts d'implantation susceptibles de modifier la profondeur d'implantation de l'arsenic.

Pour tenter d'expliquer l'effet observé, nous avons utilisé la simulation. La figure III-29 compare les profils issus de la simulation de l'arsenic « individuel » et lorsqu'il est en présence de phosphore à ceux obtenus expérimentalement par SIMS pour les expériences 5c, 17c, 3e et 15e.





**Figure III-29 : Profils SIMS mesurés et profils simulés dans le cas des échantillons a) n°5c et 17c et b) n°3<sup>e</sup> et 15e.**

La figure III-29 montre que les profils d'arsenic simulés avec ou sans phosphore sont très proches l'un de l'autre. Le modèle utilisé pour simuler la diffusion « individuelle » des éléments ne simule donc pas correctement la codiffusion de l'arsenic et du phosphore. Cependant, nous remarquons que la forme de la distribution de l'arsenic après diffusion est la même avec ou sans phosphore. Ceci pourrait signifier que de nouveaux modèles de diffusion ne sont pas forcément nécessaires pour modéliser la codiffusion. Une modification (causée par la présence du phosphore) des effets déjà pris en compte dans le simulateur pourrait très bien expliquer l'effet de codiffusion observé.

Le simulateur prend en compte l'effet du champ électrique, induit par la distribution des dopants activés (ionisés), sur le déplacement des particules mobiles chargées (paire dopant-défauts). Il prend aussi en compte l'évolution des défauts lacunes et interstitiels entre l'arsenic et le phosphore pendant la codiffusion. Par conséquent, on peut conclure que ces effets, tels qu'ils sont entrés dans le simulateur, ne peuvent pas simuler la codiffusion arsenic-phosphore. D'autres effets pourraient être pris en compte pour simuler et expliquer les effets de codiffusion, comme par exemple la formation de clusters de type  $As_nV$  (avec  $n \neq 3$ ), ou une modification des constantes de réaction des différents mécanismes pris en compte dans la simulation. Il se peut aussi que, pour une telle concentration d'arsenic, la diffusion des dopants via l'effet de percolation tel qu'il est paramétré dans le simulateur soit mal définie.

Avant d'approfondir ces hypothèses, nous allons étudier la codiffusion du phosphore.

### III.4.3.2 Effets de la codiffusion sur les profils de phosphore

Dans cette partie, nous allons présenter et discuter des effets de codiffusion sur le phosphore. Les figures III-30, III-31 et III-32 présentent, pour chaque série, les profils SIMS du phosphore, en présence d'arsenic, mesurés après un recuit à 950 °C pendant 60, 300 et 900 secondes, ainsi que les profils obtenus après le recuit de type « SPIKE ». Dans les figures III-30, III-31 et III-32, les profils du phosphore « SPIKE » et recuit RTP 60 secondes sont quasiment superposés.

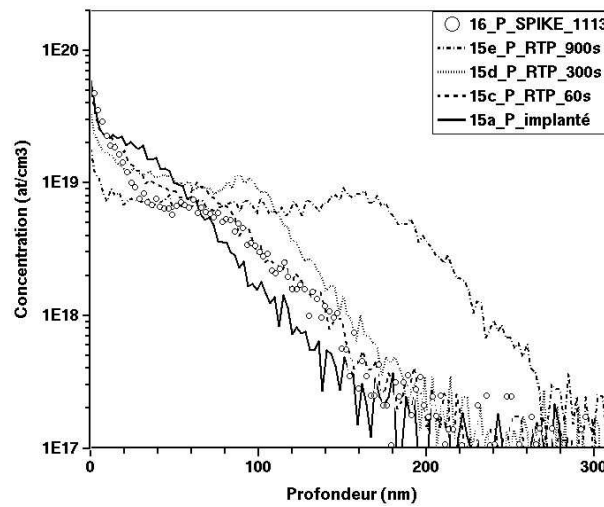


Figure III-30 : Profils SIMS du phosphore codiffusé pour la série d'implants d'arsenic de référence.

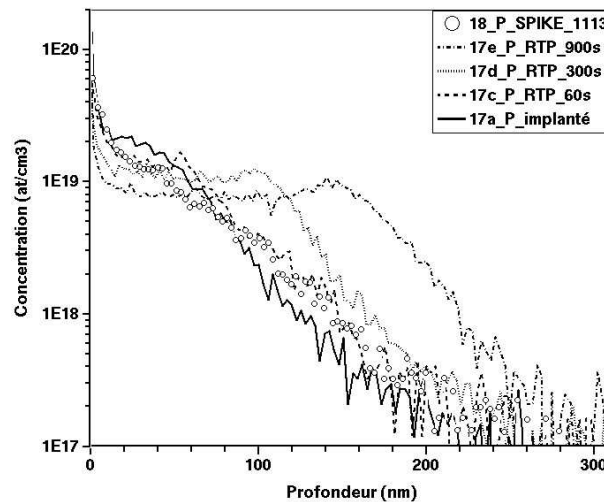
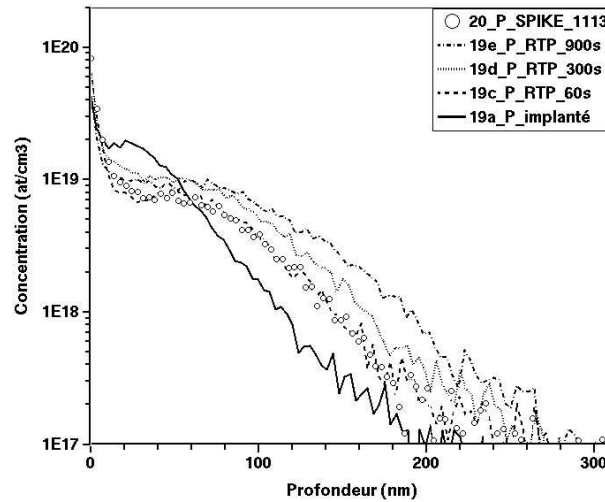


Figure III-31 : Profils SIMS du phosphore codiffusé pour la série d'implants d'arsenic réalisée à faible énergie.



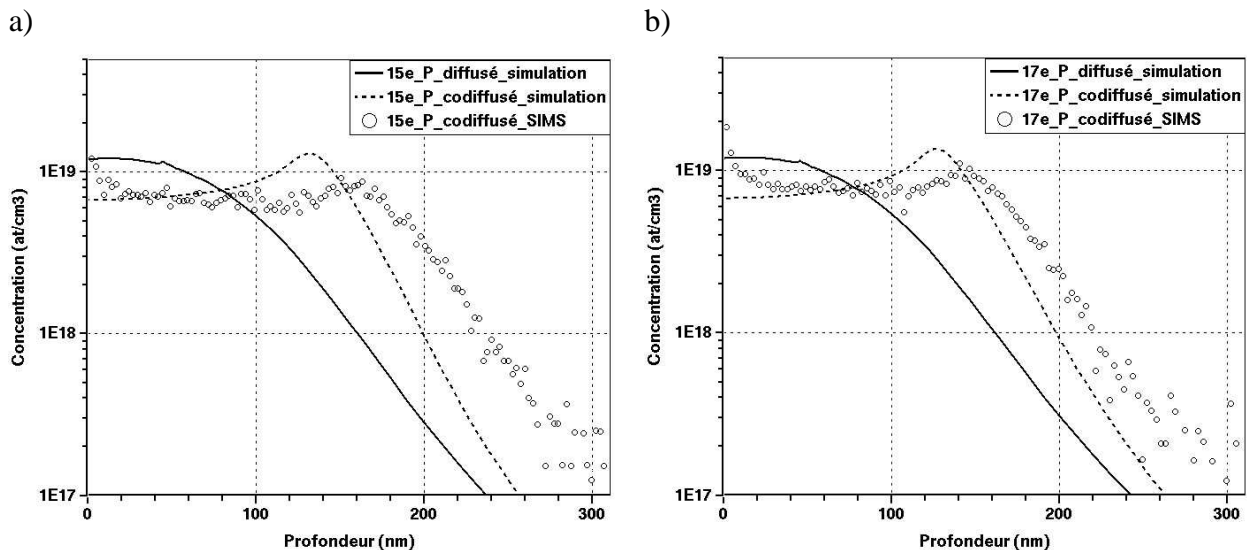
**Figure III-32 : Profils SIMS du phosphore codiffusé pour la série d'implants d'arsenic réalisée à faible dose.**

Pour les séries n°15 et n°17, à forte dose d'arsenic, nous constatons que les profils SIMS du phosphore codiffusé n'ont pas la même allure que lorsque le phosphore est seul dans le substrat (figure III-8 et III-9). Les profils, dans ces cas, ont quasiment la même allure que ceux de l'arsenic (figure III-5) : on observe un plateau puis une descente un peu moins abrupte que dans le cas de l'arsenic. Pour la série n°19, les profils du phosphore codiffusé sont similaires à ceux du phosphore « individuel », ils ont une forme gaussienne standard. Nous remarquons donc un effet de codiffusion sur le phosphore dû à la présence d'arsenic, mais uniquement dans le cas des fortes concentrations d'arsenic. Dans la suite, nous n'aborderons que les profils des séries n°15 et n°17, à forte dose d'implantation d'arsenic. Pour résumer, ces profils de phosphore codiffusés présentent un plateau et une remontée de la concentration de phosphore à la fin de ce plateau. Nous discuterons de ces caractéristiques dans la partie suivante sur les mécanismes de codiffusion.

Dans notre plan expérimental présenté dans la partie III.2.1, nous avons utilisé deux types d'implantations pour le phosphore. Pour l'étude de la diffusion « individuelle » du phosphore chaque type d'implantation du phosphore correspond à une série (série n°1 et n°9). Alors que pour l'étude de la codiffusion, les deux types d'implantations du phosphore ont été réalisés l'une après l'autre sur les échantillons. Nous ne pouvons donc pas comparer directement (comme pour l'arsenic) les résultats expérimentaux du phosphore « individuel » à ceux du phosphore en présence d'arsenic car les doses totales de phosphore implantées sont différentes. Cependant, comme le simulateur est bien calibré pour le phosphore « individuel »,

nous pouvons l'utiliser pour simuler les deux implantations consécutives de phosphore ainsi que la diffusion du phosphore.

Dans la figure III-33, nous comparons trois profils, les profils du phosphore simulés en présence d'arsenic (pointillé) et sans arsenic (trait continu) et les profils SIMS mesurés dans le cas de la codiffusion pour les échantillons n°15e et n°17e. Ces échantillons sont implantés en phosphore avec le même procédé : i) un implant phosphore à une énergie de 15 keV et à une dose de  $4 \times 2.25 \times 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup>, ii) un recuit RTP à 920 °C pendant 18 secondes, iii) une implantation de phosphore à une énergie de 30 keV et à une dose de  $6 \times 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup>. L'échantillon 15e est ensuite implanté en arsenic avec une énergie de 30 keV et à une dose de  $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> puis recuit 900 seconde à 950 °C dans le four RTP. L'échantillon 17e est ensuite implanté en arsenic avec une énergie de 15 keV et à une dose de  $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, puis recuit 900 secondes à 950 °C dans le four RTP.



**Figure III-33 : Comparaison des profils mesurés par SIMS avec les profils simulés du phosphore « individuel » et en présence d'arsenic (codiffusé) pour l'échantillon a) n°15e et b) le n°17e.**

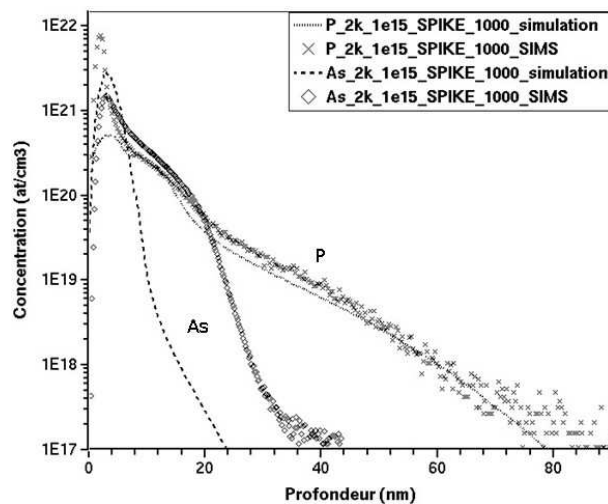
Nous constatons que les simulations de la diffusion du phosphore diffusé « individuel » et du phosphore codiffusé sont différentes. Le simulateur prend donc en compte les effets de l'arsenic sur le phosphore. Nous constatons aussi que la simulation est en partie en accord avec les résultats expérimentaux dans le cas de la codiffusion, avec une bonne simulation du plateau du phosphore mais avec une simulation trop accentuée de la remontée de la concentration du phosphore à la fin de la zone codiffusée. En revanche, la simulation ne prend pas bien en compte l'augmentation de la profondeur de diffusion du phosphore lorsqu'il est en présence de l'arsenic.

Comme pour l'arsenic, les phénomènes (et leurs paramètres) pris en compte dans le simulateur semblent ne pas être suffisants pour pouvoir simuler correctement la codiffusion.

Avant de poursuivre la discussion sur les mécanismes de codiffusion, nous allons comparer nos résultats à ceux obtenus sur un autre site de STMicroelectronics qui étudie la codiffusion arsenic-phosphore dans des conditions différentes des nôtres.

#### III.4.3.3 Résultats de l'étude de la codiffusion As-P obtenus à ST-Crolles

Notre procédure expérimentale a été définie dans le cas où la concentration d'arsenic est nettement supérieure à celle du phosphore. Nous travaillons en collaboration avec l'équipe TCAD (Technology Computer Aided Design) de STMicroelectronics du site de Crolles. Nos études sont complémentaires aux leurs. Une de leurs études porte aussi sur la codiffusion arsenic-phosphore mais dans le cas où la concentration d'arsenic est similaire à celle du phosphore (dans notre étude la concentration de l'arsenic est supérieure à celle du phosphore). La figure III-34 montre un de leurs résultats SIMS, ainsi que leurs simulations dans le cas d'un échantillon implanté successivement phosphore et arsenic à une énergie de 2 keV et à une dose de  $1 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>. L'échantillon a subi un recuit « SPIKE » à 1000 °C. Pour la simulation, ils ont utilisé le même modèle que nous, avec les mêmes paramètres.



**Figure III-34 : Spectres mesurés et simulés pour des doses d'arsenic et de phosphore identiques (implantation à une énergie de 2 keV et à une dose de  $1 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>).**

Leurs résultats permettent d'arriver aux observations suivantes : L'effet de codiffusion n'est pas pris en compte par le simulateur. On observe une augmentation de la profondeur de diffusion de l'arsenic et du phosphore. De plus en général, les profils d'arsenic et de

phosphore ont la même allure dans la zone de coexistence. Le profil de phosphore simulé est proche du profil mesuré.

Nous constatons donc que nos résultats sont en accord avec les leurs. En comparant nos résultats à ceux obtenues sur le site de Crolles, nous montrons que l'effet de codiffusion dépend bien de la dose d'arsenic implanté et n'est pas modifié par une dose de phosphore plus élevée (dans nos expériences la dose de phosphore est plus faible). Ces observations nous permettent de conclure que les effets de codiffusions sont les mêmes, dans une gamme de variation de la concentration de phosphore et à la condition que la concentration d'arsenic soit élevée.

#### III.4.4 Mécanismes de codiffusion

Nous avons identifié les effets de codiffusion correspondant aux deux dopants arsenic et phosphore. Nous allons, dans ce paragraphe, aborder une discussion sur les mécanismes de codiffusion possibles.

La principale constatation que nous avons faite est que, dans la zone de coexistence, les profils expérimentaux de l'arsenic et du phosphore ont la même allure. En partant de ce constat nous pouvons définir deux zones, une zone de coexistence arsenic-phosphore de taille finie et une zone riche uniquement en phosphore de taille semi-infinie. L'oxyde de surface et le front abrupt de l'arsenic délimitent la zone de coexistence arsenic-phosphore.

La figure III-35 illustre les deux zones représentant deux milieux de diffusion différents.

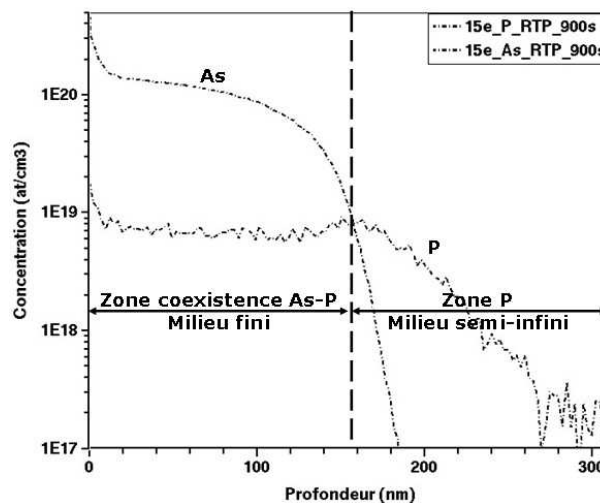
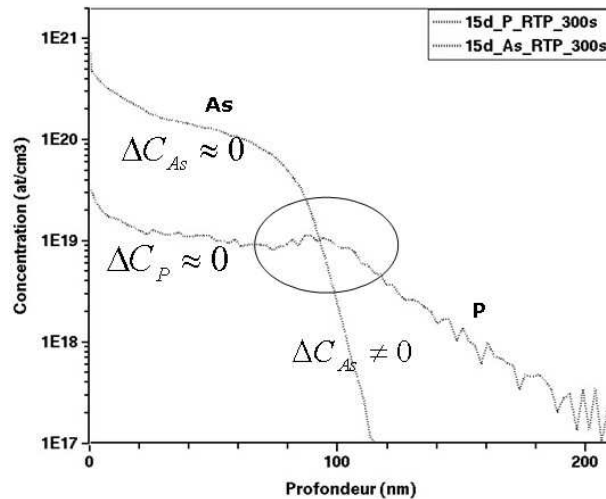


Figure III-35 : Profils SIMS d'arsenic et de phosphore recuits à 950 °C pendant 900 secondes montrant la diffusion dans une zone finie et dans une zone de taille semi-infinie.

Dans la zone de coexistence, c'est-à-dire sous le profil de l'arsenic, le profil de phosphore forme un plateau jusqu'à l'intersection des deux profils. Les profils de concentration de l'arsenic et du phosphore sont généralement parallèles et constants ( $\Delta C_{As} \approx 0$  et  $\Delta C_P \approx 0$ ). Dans cette zone, il semble que le coefficient de diffusion du phosphore soit suffisamment rapide pour que la concentration du phosphore s'homogénéise sur toute la taille de la zone où la concentration de l'arsenic est constante. Ce comportement ressemble au cas d'une diffusion dans un milieu fini, où le coefficient de diffusion est rapide.

Au-delà du profil de l'arsenic, le profil du phosphore correspond plus au cas d'une diffusion en milieu semi-infini classique avec une solution de type « erfc » (fonction d'erreur complémentaire). De plus, nous observons sur tous les profils SIMS codiffusés (voir partie résultats III.3.1) et sur tous les profils codiffusés simulés que les profils de l'arsenic coupent ceux du phosphore à la fin du plateau (où  $\Delta C_{As} \neq 0$ ), au moment de la remontée en concentration du phosphore.



**Figure III-36 : Profils SIMS de l'arsenic et du phosphore recuits à 950 °C pendant 300s : augmentation de la concentration de phosphore à l'intersection avec le profil d'arsenic.**

Le champ électrique, induit par les dopants activés, entraîne une poussée du phosphore vers l'intersection avec le profil de l'arsenic. En effet, le champ électrique étant proportionnel au gradient de concentration des dopants activés, l'effet du champ électrique est maximum dans la zone à fort gradient de concentration d'arsenic (intersection des profils de l'arsenic et du phosphore). A la profondeur où la concentration de l'arsenic diminue fortement ( $\Delta C_{As} \neq 0$ ), on constate une petite remontée de la concentration de phosphore (entourée sur la figure III-36). Après l'intersection l'effet électrique est nul. La remontée en concentration à

cause de l'effet électrique est prise en compte par le simulateur. Les profondeurs de diffusion de ces deux profils sont étroitement liées. Pour illustrer ce point nous avons choisi l'échantillon n°15e, il s'agit d'un échantillon où l'arsenic est implanté à forte énergie (30 keV) et à forte dose ( $1 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>) en présence de phosphore. L'échantillon a subi un recuit RTP à 950 °C pendant 900 secondes. La figure III-37 montre les profils codiffusés simulés (trait continu) par rapport aux profils SIMS (symbole carré) de cet échantillon.

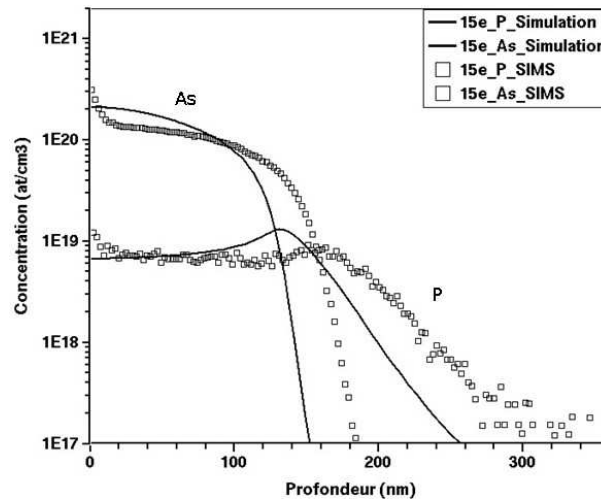


Figure III-37 : Profils simulés de l'échantillon n°15e comparés aux profils SIMS.

Le profil de phosphore dans la zone de coexistence est piloté par le profil d'arsenic. Les profils du phosphore codiffusé ont une forme comparable à ceux obtenus expérimentalement (figure III-37). Cependant, comme la diffusion de l'arsenic n'est pas simulée correctement, le « bourrelet » sur le profil de phosphore simulé n'apparaît pas à la bonne profondeur. La codiffusion du phosphore semble donc être simulée de façon correcte, avec les paramètres du phosphore « individuel », en prenant en compte uniquement les effets électriques et l'évolution des défauts pour la diffusion du phosphore et de l'arsenic. La codiffusion a un effet principalement sur l'arsenic. La diffusion de l'arsenic étant accélérée en présence du phosphore, ce dernier est poussé plus loin en présence d'arsenic. Si on modifie le coefficient de diffusion de l'arsenic ou si on augmente le temps de recuit dans le simulateur, les profils simulés se superposent. Ce point confirme que le modèle possède assez de paramètres et qu'il faut seulement les ajuster pour pouvoir simuler la codiffusion.

Dans la zone de coexistence, le profil de phosphore suit donc celui de l'arsenic et leur diffusion est bien simulée, ce qui confirme que l'évolution des défauts ponctuel est bien pris en compte par le simulateur (dans le cas contraire il y aurait une modification du profil du



phosphore et de celui de l'arsenic). Cette dernière observation nous permet d'exclure aussi une interaction entre l'arsenic et le phosphore sous forme de clusters AsP par exemple.

De notre point de vue, deux interprétations sont envisageables pour expliquer l'effet de codiffusion. La première considère la formation-dissolution des clusters  $As_nV$  et la seconde la présence possible de très nombreuses paires  $PV^{2-}$ .

En effet d'après Solmi *et al.* [SOL03], la formation des clusters de type  $As_nV$  libère des interstitiels qui accélèrent la diffusion de l'arsenic. Dans leur récente étude, Komarov *et al.* [KOM06] présentent et discutent les différents modèles décrivant les effets des clusters sur le profil de diffusion de l'arsenic. Du fait de leur nombre, nous ne présenterons pas tous ces modèles. La formation et la dissolution des clusters peut utiliser différents mécanismes, et libérer des défauts ponctuels I ou V, chargés ou non chargés. Mais dans tous les cas, la formation, la dissolution et la concentration des clusters  $As_nV$  dépendent des conditions d'équilibre et des cinétiques de réaction et de diffusion. Les conditions d'équilibre dépendent de la température (qui influe sur la solubilité limite) et de la composition chimique de l'échantillon (système binaire tel que As-Si ou As-P, ou bien système ternaire, As-P-Si). Les cinétiques de diffusion des espèces influent sur la formation des clusters. L'effet des clusters ne se produit que pour les fortes concentrations d'arsenic comme l'effet de codiffusion que nous observons. Lorsque l'équilibre est atteint à la température de recuit, la formation-dissolution des clusters s'arrête ainsi que l'accélération de la diffusion de l'arsenic. Après l'implantation de l'arsenic, une zone amorphe est créée. Au début du recuit cette zone se recristallise et des clusters  $As_nV$  peuvent se former en libérant des interstitiels [SOL03]. La réaction de formation de ces clusters dépend des conditions thermodynamiques comme la température et la composition de l'échantillon. L'addition de phosphore dans la matrice peut modifier à la fois la concentration d'équilibre des clusters  $As_nV$ , leur composition ( $n$  peut être différent de 3) et leur cinétique de formation. Il a été montré qu'une faible concentration de dopant peut modifier les cinétiques de certaines réactions. On parle parfois de « catalyseur ». Par exemple un dopage d'antimoine accélère la réaction d'oxydation du silicium [LIM03]. De ce fait, le phosphore pourrait ralentir la formation des clusters, cela expliquerait le temps de latence observé avant l'accélération de la diffusion de l'arsenic (forte énergie, forte dose). Cette accélération correspondrait au temps nécessaire à la formation des clusters  $As_nV$  (libération d'interstitiels). Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, la concentration de clusters  $As_nV$  deviendrait constante, la libération d'interstitiels s'arrêterait ainsi que l'accélération du transport de l'arsenic. Nous pensons donc qu'une modification des

paramètres de formation, de dissolution et de la solubilité limite des clusters d'arsenic  $\text{As}_3\text{V}$  (pris en compte dans le simulateur pour l'arsenic seul), à cause de la présence du phosphore, pourrait expliquer nos observations (temps de latence et accélération). De plus, nous pourrions imaginer la formation d'autres types de clusters  $\text{As}_n\text{V}$  qui auraient d'autres paramètres de formation et de dissolution. Par exemple, les études de Martinez détaillent et expliquent un modèle de répartition de l'arsenic au cours de la diffusion [MAR07, MAR08], en prenant en compte divers états de l'arsenic, notamment sous forme de clusters  $\text{As}_4\text{V}$ .

Une seconde interprétation de l'effet de codiffusion peut être donnée en considérant la formation de nombreuses paires  $\text{PV}^{2-}$  dans le cas où le phosphore est présent dans la matrice. Si on considère qu'on est à l'équilibre, nous pouvons calculer les coefficients de diffusion effectifs ( $D_{\text{effectif}}$ ) de l'arsenic et du phosphore et en déduire la proportion de chacun des mécanismes de diffusion mis en jeu lors de la codiffusion de ces dopants, en fonction de la concentration totale d'électrons  $n$ . Les résultats présentés dans la figure III-38 ont été obtenus en utilisant les informations présentées dans les figures III-16 pour l'arsenic et III-20 pour le phosphore.

Paire dopant-défaut	Arsenic-défaut				Phosphore-défaut				
	$\text{AsI}^-$	$\text{AsI}$	$\text{AsV}^-$	$\text{AsV}$	$\text{PI}^-$	$\text{PI}$	$\text{PV}^{2-}$	$\text{PV}^-$	$\text{PV}$
Proportion des espèces diffusantes à 990 °C pour $n = n_i = 8.925 \times 10^{+18} \text{ at} / \text{cm}^3$	20%	18%	33%	29%	10%	84%	1%	1%	4%
Proportion des espèces diffusantes à 990 °C pour $n = 2 \times 10^{+20} \text{ at} / \text{cm}^3 > n_i$  Cas de la codiffusion	24%	1%	40%	35%	27%	10%	58%	4%	1%

**Figure III-38 : Contribution des différents mécanismes de diffusion dans le coefficient de diffusion effectif de l'arsenic et du phosphore à l'équilibre.**

D'après le tableau de la figure III-38, nous constatons que, lorsque la concentration totale d'électrons augmente (le cas présenté dans le tableau de la figure III-38 correspond au cas de nos expériences au regard de la concentration d'arsenic), la proportion des mécanismes de

diffusion utilisant des lacunes augmente pour l'arsenic (62% à 75%) comme pour le phosphore (6% à 63%). Le mécanisme lacunaire devient majoritaire pour les deux dopants. On remarque, dans la figure III-38, que les lacunes chargées deux fois négativement ( $V^{2-}$ ) n'interviennent pas dans la diffusion de l'arsenic, qui diffuse majoritairement par l'intermédiaire des paires  $AsV^-$ . Dans le cas de la codiffusion, lorsque la concentration totale d'électrons est  $n = 2 \times 10^{+20} \text{ at/cm}^3$ , la diffusion du phosphore par l'intermédiaire des paires  $PV^{2-}$  devient majoritaire (58 %).

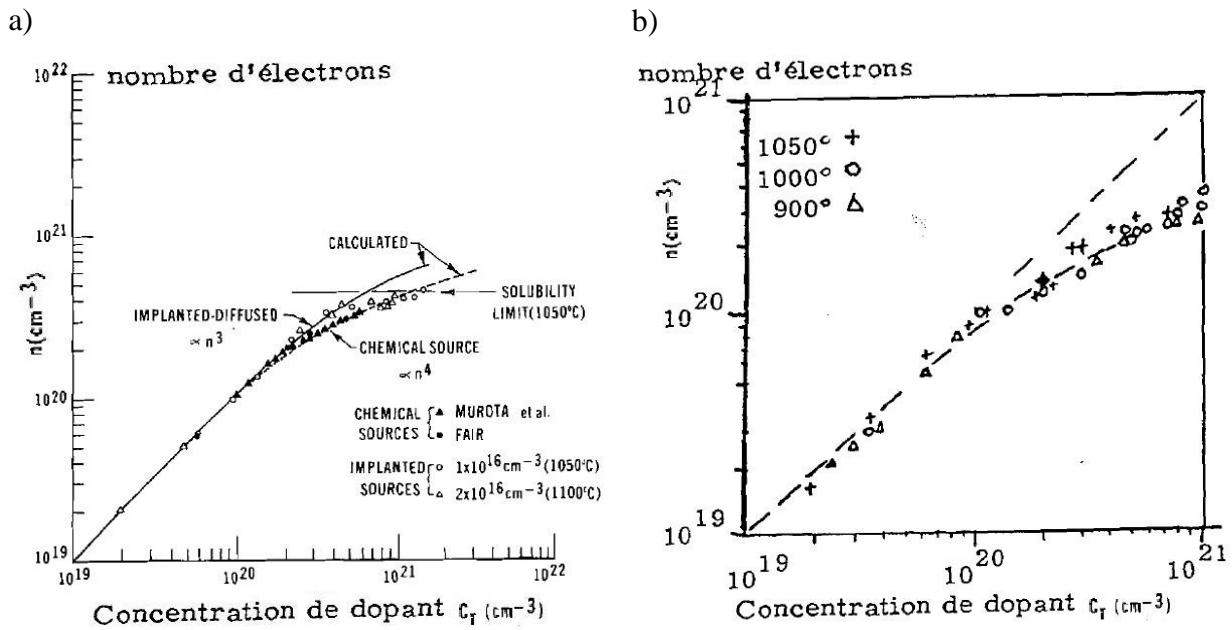


Figure III-39 : Concentration totale d'électrons en fonction de la concentration de dopant a) pour l'arsenic et b) pour le phosphore [FAI77, FAI81]

Les courbes présentées dans la figure III-39 montrent que la concentration totale d'électrons libres n'augmente plus linéairement avec la concentration d'arsenic et de phosphore à partir d'une certaine concentration (sans avoir formation de clusters d'arsenic ou de phosphore). Ceci est expliqué par la formation de paires dopant-défauts chargées négativement [FAI77, FAI81]. A environ  $1000^\circ\text{C}$ , dans le cas du phosphore, les paires majoritaires sont les paires  $PV^{2-}$  et dans le cas de l'arsenic ce sont les paires  $AsV^-$  (la concentration des paires  $AsV^{2-}$  est négligeable [FAI77]). Les courbes de Fair *et al.* (figure III-39) peuvent donc nous permettre de déduire les rapports à l'équilibre des concentrations

$$\frac{C_{PV^{2-}}}{C_P} \approx \frac{\frac{1}{2} \times 2 \times 10^{+20}}{3.632 \times 10^{+20}} \approx 0.275 \quad \text{et} \quad \frac{C_{(AsV^- + AsV^{2-})}}{C_{As}} \approx \frac{C_{AsV^-}}{C_{As}} \approx \frac{0.1 \times 10^{+20}}{2 \times 10^{+20}} \approx 0.05$$

proches de nos conditions expérimentales ( $T = 990^\circ\text{C}$  et  $n = 2 \times 10^{+20} \text{ at/cm}^3$ ). Nous en déduisons donc que

dans nos conditions, lorsque l'arsenic est seul, la concentration de paires utilisant des lacunes chargées négativement (uniquement  $\text{AsV}^-$ ) est  $C_{\text{AsV}^-} \leq 10 \times 10^{+18} \text{ at/cm}^3$ . Lorsque le phosphore est présent avec l'arsenic, en considérant que l'interface oxyde-silicium permet l'injection de défauts ponctuels, des paires  $\text{PV}^{2-}$  se forment (en addition aux paires  $\text{AsV}^-$ ) avec une concentration  $C_{\text{PV}^{2-}} \approx 2.75 \times 10^{+18} \text{ at/cm}^3$ . Par conséquent, l'ajout du phosphore, dans notre cas, engendre une augmentation globale des lacunes d'au moins 27.5 %. Ceci est en accord avec la différence de température de fusion de l'arsenic (816.85 °C) et du phosphore (44.15 °C). La température de fusion (en °C) de l'arsenic étant  $\approx 18.5$  fois supérieure à celle du phosphore, l'énergie de formation d'une lacune près d'un atome de phosphore doit être bien inférieure à celle d'une lacune près d'un atome d'arsenic. L'ajout de phosphore dans le silicium doit permettre une augmentation du nombre de lacunes dans la matrice plus importante que dans le cas de l'ajout de la même concentration d'arsenic à la même température.

Cet excès de lacunes peut expliquer une accélération de la diffusion de l'arsenic par le biais du mécanisme de percolation. Du fait de la forte concentration d'arsenic, la diffusion de l'arsenic utilise déjà le mécanisme de percolation pour se déplacer. Le phosphore, même en faible concentration, peut donc utiliser ce mécanisme. Il s'agirait d'un mécanisme de percolation global arsenic et phosphore. C'est-à-dire qu'une lacune ferait diffuser des atomes d'arsenic et des atomes de phosphore en même temps. Cependant l'addition de phosphore provoque la formation d'une grande quantité de paires  $\text{PV}^{2-}$  et par conséquent la concentration de lacunes pouvant participer à la percolation est augmentée. Ceci permettrait une accélération du transport de l'arsenic et du phosphore par percolation dans la zone de coexistence, et peut expliquer le phénomène d'accélération (codiffusion) de l'arsenic observé expérimentalement. On remarque cependant que cette interprétation n'explique pas le temps de latence observé.

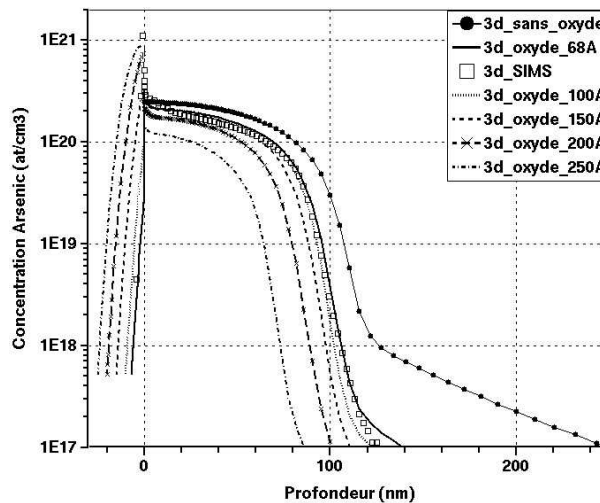
Pour simuler l'effet de codiffusion arsenic-phosphore, un nouveau modèle de diffusion ne devrait pas être nécessaire. Notre travail s'intégrant dans celui des équipes TCAD (Technology Computer Aided Design), il suffirait d'optimiser et de calibrer le modèle de clusters d'arsenic et de revoir de modèle de percolation pour pouvoir simuler la codiffusion arsenic-phosphore.

### III.4.5 Pertinence des paramètres expérimentaux dans la simulation

Tout au long de notre étude, nous avons utilisé la simulation comme un outil et un support à notre discussion. Nous avons détaillé les modes de calcul et les modèles utilisés et nous avons tenté de les optimiser. Nous allons, dans ce paragraphe, discuter de l'influence des paramètres expérimentaux que nous utilisons dans le simulateur. Nous avons choisi de discuter des mesures expérimentales suivantes : l'épaisseur de l'oxyde de protection, la température de recuit et les profils SIMS.

#### III.4.5.1 Etats de surface de l'oxyde

La surface de nos échantillons est recouverte d'un oxyde de protection, qui limite le nombre de défauts d'implantation et réduit la profondeur d'implantation. De plus, l'oxyde de protection a une grande influence en diffusion au niveau de la ségrégation des dopants. Il est nécessaire de simuler le même type d'oxyde que celui réalisé expérimentalement, avec la même épaisseur, la même structure. La figure III-40 montre l'influence, au niveau de la simulation, que peut avoir l'épaisseur de l'oxyde de protection. Nous avons choisi pour illustrer l'état de surface, l'expérience n°3d correspondant à une dose d'arsenic de  $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> implantée à une énergie de 30 keV et ayant subi un recuit RTP à 950 °C pendant 300 secondes. La figure III-40 montre l'effet de l'épaisseur de l'oxyde de protection sur les profils simulés par rapport à notre résultat SIMS.

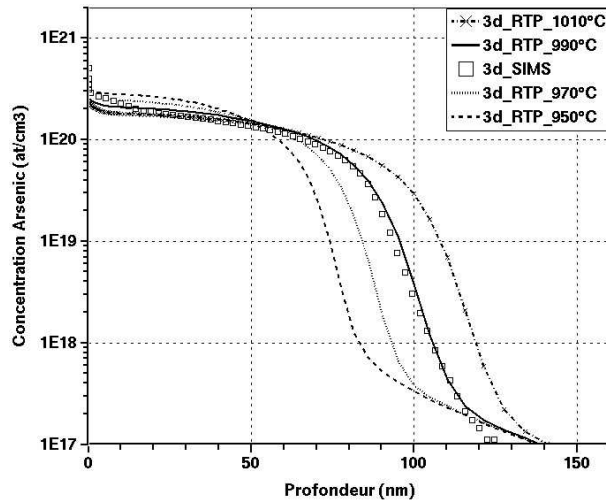


**Figure III-40 : Influence de l'épaisseur de l'oxyde de surface sur la simulation de la diffusion de l'arsenic lors d'un recuit RTP à 950 °C pendant 300 secondes.**

La figure III-40 montre que l'épaisseur d'oxyde a une influence sur la profondeur de diffusion et sur le plateau du profil de diffusion. En effet, une simulation réalisée avec une mauvaise épaisseur d'oxyde entraînera une modification du profil de diffusion. La réalisation de l'oxyde de protection (d'épaisseur 68 Å) de nos échantillons se fait dans un four en salle de production. L'équipement étant calibré, l'épaisseur de l'oxyde n'a pas été vérifiée. Cependant cette épaisseur est donnée à  $\pm 1$  nm. Cette erreur est négligeable par rapport à la résolution en profondeur du SIMS ( $\pm 5.5$  nm dans notre cas). De plus, le profil simulé avec une épaisseur de 68 Å d'oxyde est très proche du profil SIMS expérimental. Une faible variation d'épaisseur d'oxyde a donc très peu d'influence sur la mesure SIMS et elle ne perturbe ni la diffusion, ni la calibration.

#### III.4.5.2 Mesure de température

La température de recuit est le paramètre le plus important à prendre en compte dans la diffusion. Si la simulation se fait avec une température différente de celle du recuit, les résultats ne seront pas en accord. Le simulateur utilise la température comme un paramètre de calcul. Il considère la température comme une valeur absolue. Dans un four, la température de consigne et celle de l'échantillon peuvent être différentes, en particulier dans un four RTP, en revanche on s'attend à ce que dans un même four les conditions de recuit soient reproductibles d'un même type d'échantillon à l'autre. Cependant, une même température de consigne appliquée à deux fours différents peut donner des températures d'échantillons différentes donc des résultats différents en termes de diffusion. Nous avons pu montrer que le four que nous avons utilisé peut engendrer une différence de l'ordre de 5 % entre la température de consigne et celle de l'échantillon. Nos recuits ont été réalisés à une température de consigne de 950 °C. L'erreur donc est dans ce cas de  $\pm 47.5$  °C. Nous avons choisi, pour illustrer ce paragraphe, la même expérience n°3d que précédemment. L'expérience n°3d correspondant à une dose d'arsenic de  $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> implantée à une énergie de 30 keV et ayant subi un recuit RTP à 950 °C pendant 300 secondes. La figure III-41 montre l'influence de la température sur les profils simulés par rapport à notre résultat SIMS recuit à une température de 950 °C pendant 300 secondes.



**Figure III-41 : Influence de la température de recuit sur la simulation.**

La figure III-41 nous montre que la température influe énormément sur la profondeur de diffusion. Pour une différence de température de recuit de 20 °C et à une concentration d'arsenic de  $1 \times 10^{18}$  at/cm<sup>3</sup>, la profondeur de diffusion varie de 11 nm. Par rapport à la température de consigne de 950 °C dans le four RTP, la figure III-41 montre que la simulation est en accord avec le profil SIMS pour une température de recuit de 990 °C dans la simulation. De plus, c'est le cas pour tous nos profils d'arsenic et de phosphore « individuels ». Cette valeur de température de simulation entre dans le domaine d'erreur de température du four, elle peut donc être utilisée en simulation. Tous nos échantillons ont été recuits dans le même four RTP, avec la même température de consigne de 950 °C, ils ont tous été simulés avec la même température de 990 °C. La température est donc un paramètre maîtrisé qui ne perturbe pas la simulation de la diffusion. Cependant il apparaît clairement que le choix de la température de simulation par rapport à la température de consigne d'un recuit est très important.

#### III.4.5.3 Mesure SIMS : Correction des spectres

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux profils SIMS. Bien que la technique SIMS permette de mesurer précisément les niveaux de dopage, elle est aussi connue pour fournir des profils entachés d'erreurs dues aux effets de mixage durant le bombardement d'ions (voir chapitre II partie II.1.3). La pente observée dans la partie descendante du profil SIMS ( $\lambda_{\text{SIMS}}$ ) n'est pas la pente réelle mais une combinaison de la pente réelle ( $\lambda_i$ ) et de la pente induite par le mixage collisionnel ( $\lambda_b$ ) [CLE87]. En effet, la partie descendante du profil

SIMS varie avec l'énergie du faisceau d'ions primaires. C'est pour cette raison que les coefficients de diffusion sont généralement déterminés en utilisant la partie ascendante du profil SIMS. Cependant, les implantations actuelles sont aux environs de la surface, empêchant l'utilisation de la partie ascendante des profils SIMS. Pour pouvoir utiliser la partie descendante des profils SIMS dans le calcul des coefficients de diffusion, on réalise généralement les profils SIMS à une énergie la plus basse possible, à 1 keV par exemple. Cependant, à 1 keV, la limite de détection du SIMS est réduite à une concentration de  $2 \times 10^{17}$  at/cm<sup>3</sup>. Ce facteur est très limitant car la jonction électrique est considérée à cette concentration par beaucoup d'utilisateurs. Ne pouvant travailler à cette très faible énergie, nous avons alors décidé d'utiliser une méthode fondée sur les travaux de Clegg *et al.* [CLE87], de Zalm *et al.* [ZAL92], de Petravic *et al.* [PET93] et de Meuris *et al.* [MEU91]. Cette méthode est fondée sur un seul paramètre mesuré expérimentalement et sur des lois qui ont été validées expérimentalement.

La pente de la partie descendante du profil SIMS peut être calculée en utilisant l'équation III-2 de Clegg *et al.* [CLE87] :

$$\lambda_{SIMS}^2 = \lambda_i^2 + \lambda_b^2 \quad \text{équation III-2}$$

$\lambda_b$  est constante pour un élément donné dans une matrice donnée et dans des conditions expérimentales données. En utilisant l'équation III-2, la pente réelle  $\lambda_i$  peut être déterminée à l'aide des mesures SIMS si  $\lambda_b$  est connue. Petravic *et al.* [PET93] ont montré que  $\lambda_b$  peut être calculée, mais aussi mesurée expérimentalement sur les profils SIMS.

Nous avons réalisé des profils SIMS à trois énergies différentes 9, 3 et 1 keV. Les pentes respectives,  $\lambda_b$ , mesurées sur ces profils sont de 80 Å, 45 Å et 36 Å par décade de concentration. Nous constatons une grande différence de pente entre l'énergie 9 keV et les deux autres qui sont plus proches. Nous avons créé un programme de correction de la partie descendante des profils SIMS, il est écrit en langage FORTRAN et utilise l'équation III-2. Cette correction prend en compte  $\lambda_b$  mesurée expérimentalement et recalcule la pente du profil SIMS. Cette correction permet d'obtenir un profil SIMS avec une pente proche de la réalité en s'affranchissant d'une partie des erreurs sur la queue des profils SIMS.

La figure III-42 montre l'effet de la correction sur deux profils mesurés. Nous avons choisi d'illustrer l'effet de correction sur un profil d'arsenic implanté à une énergie de 30 keV et une dose de  $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> sans recuit. Le profil de la figure III-42a est réalisé avec une énergie d'impact de 1 keV et celui de la figure III-42b avec une énergie de 9 keV.



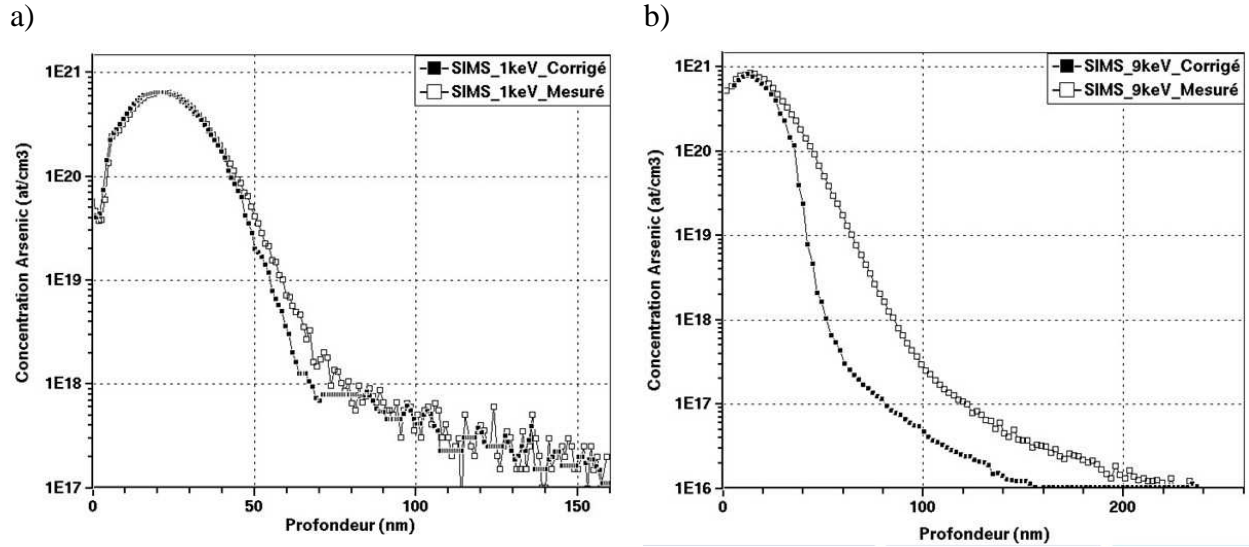


Figure III-42 : Effet de la correction de profil SIMS sur un échantillon implanté arsenic à 30 keV,  $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, sans recuit. a) profil SIMS obtenu à 1 keV et le b) à 9 keV.

La figure III-42 confirme que la correction est plus grande pour les profils obtenus à forte énergie (9 keV) et plus faible sur les profils obtenus à 1 keV. Afin de vérifier le bien fondé de cette correction, nous l'avons appliqué à un même échantillon analysé à trois énergies différentes (9, 3 et 1 keV). La figure III-43 montre la correction effectuée sur des profils obtenus à 9, 3, et 1 keV. La figure III-43a correspond à l'échantillon n°7a implanté arsenic à une énergie de 30 keV et à une dose de  $1.75 \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>. La figure III-43b correspond à l'échantillon n°3a implanté arsenic à une énergie de 30 keV et à une dose de  $1.75 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>.

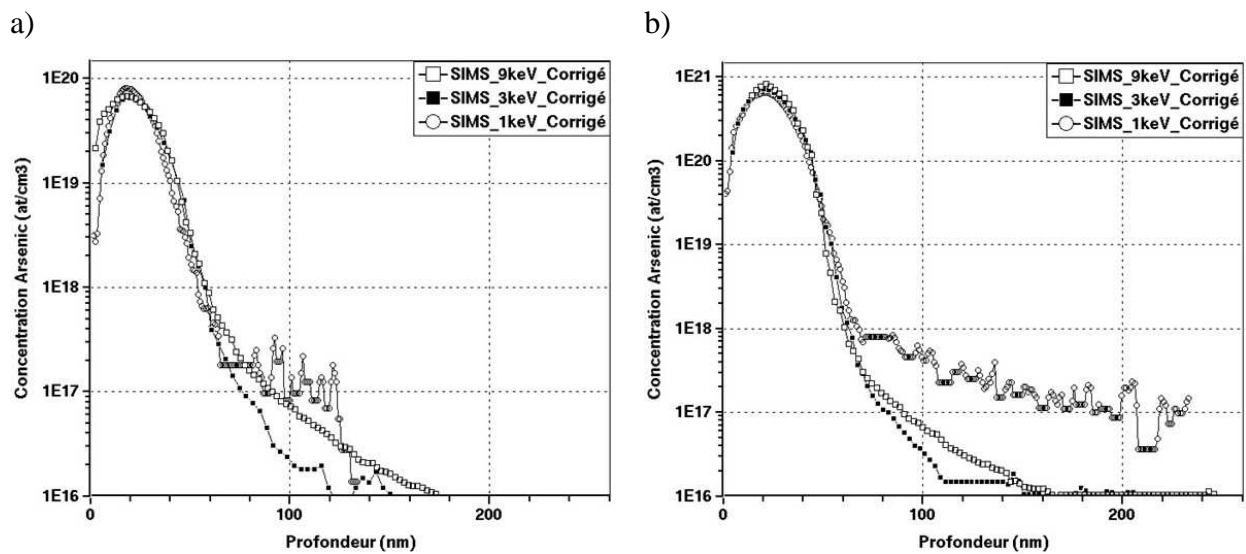


Figure III-43 : Profils SIMS corrigés a) de l'échantillon n°7a et b) du n°3a.

La figure III-43 montre que les profils corrigés se superposent, nous obtenons un même profil corrigé, quelque soit l'énergie 9, 3 ou 1 keV, correspondant idéalement au profil « réel ». La figure III-44 montre un profil d'arsenic implanté à une énergie de 30 keV et à une dose de  $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> après un recuit RTP de 300 secondes, analysé en SIMS à 9 et 1 keV et corrigé.

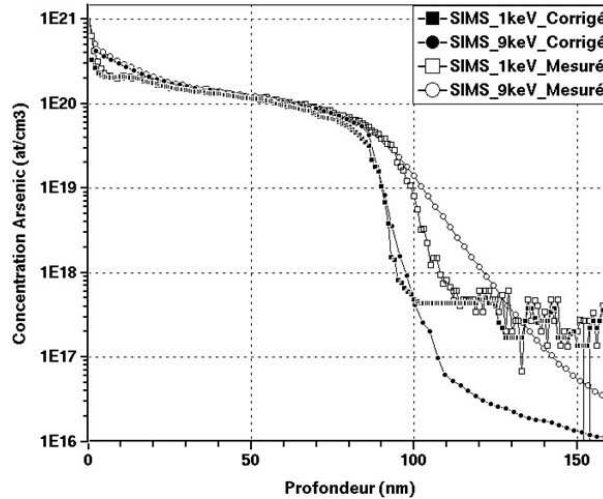


Figure III-44 : Profils SIMS, d'arsenic analysé à 1 et à 9 keV, mesurés et corrigés de l'échantillon n°3d.

La figure III-44 montre que les profils corrigés se superposent quelque soit l'énergie d'impact. Comparons maintenant le profil corrigé avec celui simulé. La figure III-45 superpose la simulation, utilisant SProcess, au profil SIMS mesuré et à celui corrigé dans deux cas, pour l'arsenic implanté à une énergie de 15 keV à une dose de  $1.75 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> figure III-45a sans recuit et III-45b avec un recuit 900 secondes.

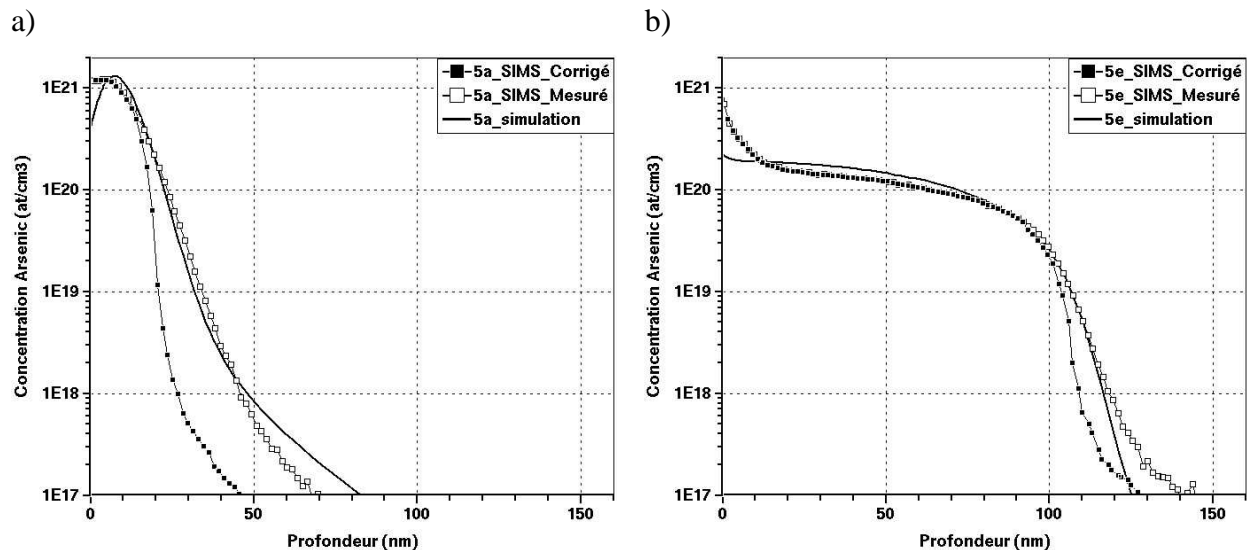


Figure III-45 : Comparaison de la simulation avec le profil SIMS mesuré et celui corrigé.

La figure III-45 montre un bon accord entre les simulations et les profils SIMS obtenus à 3 keV. Ceci vient du fait que le simulateur a été calibré au préalable grâce à une base de données de profils SIMS réalisés à 3 keV (d'après le fournisseur du simulateur). L'utilisation de SIMS corrigés ne permet pas d'avoir un bon accord entre la simulation et les résultats.

Les profils SIMS utilisés dans les parties résultats et discussions ont tous été réalisés à 3 keV. Les paramètres d'analyse SIMS étant les mêmes, nous avons pu comparer les profils obtenus. La correction agissant uniquement sur la pente (pas sur la profondeur de diffusion), elle ne modifie pas nos conclusions précédentes concernant les effets de codiffusion arsenic-phosphore.

Face à la diminution de la taille des composants et à l'intérêt de maîtriser précisément la profondeur de diffusion, l'erreur de mesure expérimentale a de plus en plus d'impact. Les avantages de cette correction sont multiples. Le premier est de pouvoir comparer des résultats mesurés par SIMS sous différentes conditions. Le second est d'obtenir un profil, et donc les profondeurs de diffusion, plus proche de la réalité. Le troisième est de pouvoir réaliser à une plus forte énergie (3 keV) des profils SIMS qui à l'origine auraient demandé une faible énergie d'analyse (1 keV). L'utilisation de cette correction sur les données SIMS améliore la fiabilité des profils en concentration, mais nécessiterait une recalibration de tous les modèles de simulation d'implantation et de diffusion.

Ce paramètre expérimental est celui qui a le plus d'influence au niveau de la pertinence de nos résultats.

### **III.5 CONCLUSION**

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la codiffusion arsenic phosphore. Après avoir présenté notre plan expérimental et exposé nos résultats, nous avons discuté de la diffusion « individuelle » de l'arsenic puis de la diffusion « individuelle » du phosphore. Le simulateur a été calibré pour simuler la diffusion « individuelle » de l'arsenic en activant l'effet de percolation. La diffusion « individuelle » du phosphore a été, dès le début, bien prise en compte par la simulation. Nous avons extrait les paramètres physiques, utilisés dans le modèle de simulation de la diffusion, pour expliquer le mode de diffusion de ces deux dopants. Une fois les deux modèles calibrés et leur principe compris, la codiffusion a pu être étudiée. Des effets de codiffusion ont été mis en évidence. Nous avons constaté que l'arsenic en présence

de phosphore présentait une diffusion accélérée. Le profil de diffusion du phosphore en présence d'arsenic est modifié : on observe l'apparition d'un plateau, d'une remontée en concentration à la fin du plateau et une augmentation de la profondeur de diffusion. L'effet de codiffusion sur le phosphore est le même dans une certaine gamme de concentration. Nous avons montré que l'effet de codiffusion est visible pour les fortes doses d'implantation d'arsenic avec un effet transitoire qui dépend de l'énergie d'implantation et que les profils de l'arsenic et du phosphore sont liés et ont même allure. Nous avons montré qu'il n'y avait pas besoin de nouveaux modèles pour simuler l'effet transitoire et l'accélération observés expérimentalement. Deux interprétations sont possibles pour expliquer les effets de codiffusion. La première concerne les clusters  $As_nV$  dont le temps de formation correspondrait au délai d'apparition des effets de codiffusion observée expérimentalement, de plus leur formation et leur dissolution libèrent des défauts ponctuels qui entraîneraient l'accélération de l'arsenic et du phosphore. La seconde interprétation concerne la présence des paires  $PV^{2-}$  et d'un excès de lacune dans la zone de coexistence qui favorise le phénomène de percolation et donc l'accélération de l'arsenic et du phosphore. Un changement des paramètres de formation et de dissolution des clusters d'arsenic et un nouveau modèle de percolation pourrait suffire à simuler les effets de codiffusion.

Après avoir étudié les parties du modèle de simulation à améliorer, nous nous sommes penchés sur l'importance des paramètres expérimentaux utilisés dans le simulateur. L'état de surface, la température et les conditions d'acquisition des SIMS ont été discutés. Cette partie est très importante car elle rappelle à tous les simulateurs qu'il faut prendre du recul sur les paramètres mesurés expérimentalement qu'ils introduisent dans le simulateur.

Les effets de codiffusion continuent à être étudiés dans les projets européens IST 027152 ATOMICS et 026828 PULLNANO.

Nous venons d'étudier la diffusion unidimensionnelle au travers de la codiffusion arsenic-phosphore. Nous allons maintenant passer à la diffusion bidimensionnelle en utilisant des techniques de champ proche électrique (SCM et SSRM) et la révélation chimique.

## Références

- [CLE87] J.B. Clegg, “Depth profiling of shallow arsenic implants in silicon using SIMS”, *Surface and Interface Analysis*, 10(7), 332 (1987)
- [FAS00] P. Fastenko, S.T. Dunham and B. Murphy, “Modeling of initial stages of annealing for amorphizing arsenic implants”, *IEEE*, 171 (2000).
- [FAI77] R.B. Fair and J.C.C. Tsai, *J. Electrochem. Soc.* 124, 1107 (1977).
- [FAI81] R.B. Fair, “Impurity doping processes in silicon” F.F.Y. Wang editor, North Holland, *Appl. Sol. State Science Suppl.* 2B, (1981).
- [FAI83] R. B. Fair and W. G. Meyer, “Modeling Anomalous Junction Formation in Silicon by the codiffusion of implanted Arsenic with Phosphorus”, *Silicon Processing*, ASTM STP 804, D. C. Gupta, Ed. American Society for testing and Materials, 290 (1983).
- [KOM06] F. F. Komarov, O. I. Velichko, V.A. Dobrushkin and A. M. Mironov, “Mechanisms of arsenic clustering in silicon”, *Phys. Rev.*, B 74, 035205 (2006).
- [LAW91] M.E. Law and J. R. Pfister, “Low-temperature Annealing of Arsenic/Phosphorus junctions”, *IEEE Transactions on electron devices*, 38(2), 278 (1991).
- [LEE99] H. D. Lee and Y. J. Lee, “Arsenic and Phosphorus double ion implantation source/drain junction for 0.25- and sub-0.25- $\mu\text{m}$  MOSFET Technology”, *IEEE Electron device letters*, 20(1), 42 (1999).
- [LIM03] Y.S. Lim, F. Bassani, A. Portavoce, A. Ronda, S. Nozaki and I. Berbezier, “The effect of Sb on the oxidation of Ge quantum dots”, *Materials and Engineering*, B101, 190 (2003).
- [MAR07] A. Martinez-Limia, C. Steen, P. Pichler, N. Gupta, W. Windl, S. Paul and W. Lerch “Diffusion and Deactivation of As in Si: Combining Atomistic and Continuum Simulation Approaches”, *Simulation of Semiconductor Processes and Devices 2007*, Ed. by T. Grassler, S. Selberherr, Wien: Springer, 13 (2007).
- [MAR08] A. Martinez-Limia, P. Pichler, C. Steen, S. Paul and W. Lerch, “Modeling and Simulation of Advanced Annealing Processes”, *Rapid Thermal Processing and beyond: Applications in Semiconductor Processing*, Ed. by W. Lerch and J. Niess, *Materials Science Forum*, 279 (2008).

- [MEU91] M. Meuris, W. Vandervorst and J. Jackman, “On the effect of an oxygen beam in sputter depth profiling”, *J. Vac. Sci. Technol., A*, 9(3), 1482 (1991).
- [PET93] M. Petravic, B.G. Svensson and J.S. Williams, “On the estimation of depth resolution during sputter profilig”, *Appl. Phys. Lett.*, 62(3), 278 (1993).
- [PIC04] P. Pichler, “Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon”, ISBN 3-211-20687-6 Springer-Verlag Wien New York, (2004).
- [SOL93] S. Solimi and P. Maccagnani, “Codiffusion of arsenic and phosphorus implanted in silicon”, *J. Appl. Phys.*, 74(8), 5005 (1993).
- [SOL03] S. Solmi and M. Ferri, M. Bersani, D. Giubertoni and V. Soncini, “Transient enhanced diffusion of arsenic in silicon”, *J. Appl. Phys.*, 94(8), 4950 (2003).
- [SOL98] S. Solmi and N. Nobili, “High concentration diffusivity and clustering of arsenic and phosphorus in silicon”, *J. Appl. Phys.*, 83(5), 2484 (1998).
- [STE07a] C. Steen, P. Pichler, H. Ryssel, L. Pei, G. Duscher, M. Werner, J. A. van den Berg, and W. Windl “Characterization of the Segregation of Arsenic at the Interface SiO<sub>2</sub>/Si”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 994: Semiconductor Defect Engineering-Materials, Synthetic Structures and Devices II*, edited by S. Ashok, P. Kiesel, J. Chevallier, and T. Ogino, 0994-F08-02, (2007).
- [STE07b] C. Steen, A. Martinez-Limia, P. Pichler, H. Ryssel, L. Pei, G. Duscher, and W. Windl “Characterization of the Pile-Up of As at the SiO<sub>2</sub>/Si Interface”, *ESSDERC 2007*, edited by D. Schmitt-Landsiedel, R. Thewes, Piscataway: IEEE, 267 (2007).
- [TIA04] S. Tian, V. Moroz and N. Strecker, “Accurate Monte Carlo Simulation of Ion Implantation into Arbitrary 1D/2D/3D Structures for Silicon Technology”, *MRS Symposium Proceedings, Silicon Front-End Junction Formation-Physics and Technology*, San Francisco, 810, 287 (2004).
- [VEN03] V.C. Venezia, R. Duffy, L. Pelaz, M. Aboy, “Dopant redistribution effects in preamorphized silicon during low temperature annealing”, *IEE, IEDM*, 489 (2003).
- [ZAL92] P.C. Zalm and C.J. Vrieezema, “On some factors limiting depth resolution SIMS profiling”, *Nucl. Instrum. Methods, B* 67, 495 (1992).
- [ZOG07] N. Zographos, C. Zechner, and I. Avci, “Efficient TCAD Model for the Evolution of Interstitial Clusters, {311} Defects, and Dislocation Loops in Silicon”, *Mater. Res. Soc.*

Symp. Proc. 994: Semiconductor Defect Engineering-Materials, Synthetic Structures and Devices II, edited by S. Ashok, P. Kiesel, J. Chevallier, and T. Ogino, 0994-F10-01, (2007).

## **Chapitre IV : Diffusion 2D : Etudes électriques et révélation chimique**

L'analyse des implants en deux dimensions permet de visualiser l'ensemble du profil de diffusion de l'implant, tant en profondeur que latéralement selon le mode de préparation de l'échantillon. La visualisation d'ensemble permet de vérifier la diffusion des implants par rapport aux structures présentes à la surface du silicium. A la différence du SIMS, l'analyse peut se faire sur des petites zones, et permet ainsi d'obtenir une information qualitative du type d'implant et du niveau de dopage. Par conséquent, ce type de caractérisation peut expliquer des mauvaises propriétés du composant suite à une diffusion des dopants mal contrôlée. Dans ce chapitre, nous comptons utiliser ces méthodes de caractérisation bidimensionnelle des implants pour étudier les profils de diffusion.

Dans un premier temps, nous présenterons les méthodes de préparation d'échantillons et la procédure expérimentale des analyses. Nous avons choisi d'analyser un même échantillon, avec toutes les techniques de caractérisation bidimensionnelle présentées dans le chapitre II : c'est l'échantillon que nous appelons référence. Nous utiliserons ces techniques par deux types d'approches différentes. i) L'approche électrique, possible grâce aux techniques en champ proche comme la SCM (Scanning Capacitance Microscopy) et la SSRM (Scanning Spreading Resistance Microscopy). ii) L'approche topographique, qui se fait en deux étapes : la révélation chimique et la visualisation des zones révélées. A partir des résultats obtenus sur l'échantillon de référence nous discuterons des spécificités et des limitations de chaque technique en nous basant sur des problématiques industrielles et des cas concrets.

### **IV.1 PROCEDURE EXPERIMENTALE**

#### **IV.1.1 Préparation d'échantillons**

Dans cette partie, nous exposons les méthodes de préparation d'échantillons que nous allons utiliser dans la suite de notre étude. Une bonne préparation de l'échantillon est la clé d'une caractérisation réussie. A chaque type de caractérisation est associée une méthode de préparation de l'échantillon (par exemple la technique de préparation Tripod est utilisée pour préparer les lames MET). La préparation consiste à mettre en évidence la zone à analyser. Pour avoir le maximum d'informations sur la structure implantée (qui est en trois dimensions), il faut faire les analyses sur la surface et sur la tranche de l'échantillon. Les



implants se trouvant dans le silicium, ce dernier doit être découvert. Si la caractérisation du profil est latérale (x, y), (l'analyse se fait par la surface de l'échantillon), il faut donc retirer toutes les couches au dessus du substrat. Pour caractériser le profil en profondeur (x, z) ou (y, z), l'analyse se fait sur la tranche de l'échantillon préparé en coupe. Le substrat doit donc être clivé afin que la tranche puisse être analysée. Le choix de l'analyse en vue de dessus, en face arrière ou en coupe dépendra des informations que nous voulons extraire de l'échantillon.

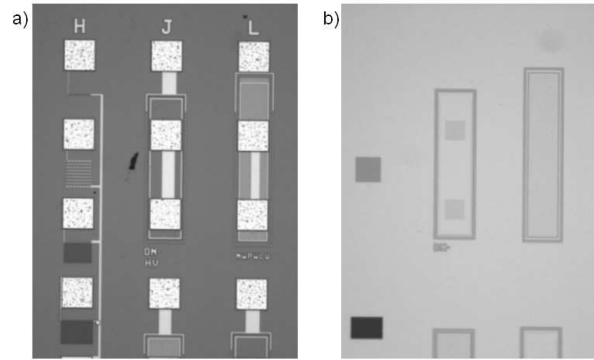
Pour obtenir une surface exploitable, que ce soit en vue de dessus ou en coupe, trois conditions sont à remplir :

- Que la zone à analyser soit mise à nue.
- Qu'elle soit « propre » pour qu'aucune particule ou trace d'eau ne masque la zone d'intérêt.
- Que la zone soit plane pour qu'aucune topographie (rayure, motif) ne perturbe la caractérisation.

Avant toute préparation, la zone d'intérêt est repérée à l'aide d'un microscope optique, en confrontant les motifs observés avec le schéma du circuit. Une fois la zone à analyser isolée, la préparation peut commencer.

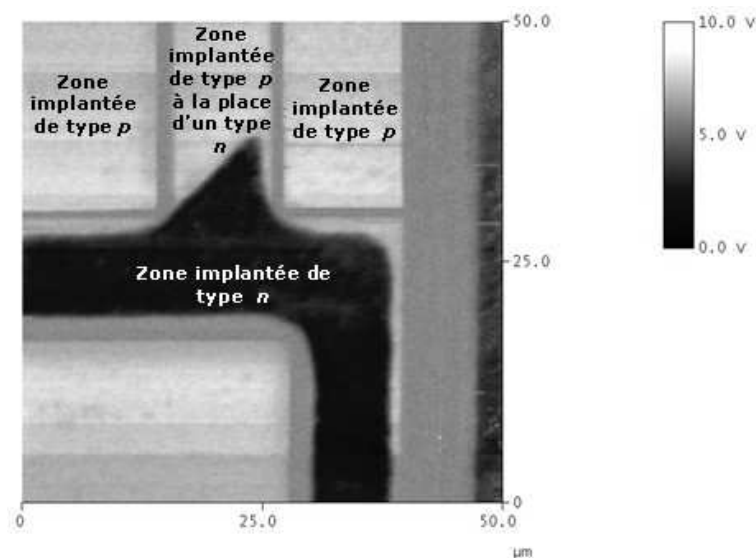
#### IV.1.1.1 Préparation par la face avant et arrière

La préparation d'échantillons pour une vue des implants par la surface est bien maîtrisée. La principale méthode utilisée, pour retirer toutes les couches d'interconnexions métalliques et d'oxyde au dessus du silicium, est de tremper l'échantillon dans un bain d'acide fluorhydrique. Le temps de réaction dépendra du nombre de couches à retirer et de la concentration d'acide fluorhydrique. En général, une vérification au microscope optique est réalisée toutes les 15 secondes. Au cours de cette vérification, l'échantillon est enrobé de « papier réplique » imbibé d'acétone. Le papier réplique se rétracte, lorsqu'il est imbibé d'acétone, piégeant ainsi toutes les particules présentes à la surface du silicium. La séquence bain d'acide fluorhydrique / papier réplique est répétée jusqu'à ce qu'on ait atteint le silicium. La figure IV-1 montre la même structure observée par microscopie optique avant et après la préparation. Avant l'attaque chimique la structure présente tous les niveaux d'interconnexions métalliques et d'oxydes (figure IV-1a). Après l'attaque chimique la structure est « au niveau du silicium », le substrat est à nu (figure IV-1b).



**Figure IV-1 : Structure observée en vue de dessus par microscopie optique a) avant préparation et b) après préparation (HF et papier réplique).**

Pour illustrer la préparation par voie chimique, la figure IV-2 présente une structure que nous avons préparée chimiquement et analysée en SCM en vue dessus. Cette analyse SCM est un cas d'analyse de défaillance. Elle montre un arrêt brutal de l'implant de type  $n$ , formant une « corne ». L'absence de l'implant de type  $n$  crée un manque au niveau de la jonction et engendre un court circuit de 150  $\Omega$  sur la structure entre les deux caissons implantés de type  $p$  (court circuit  $ppp$  au lieu d'une jonction  $pnp$ ).



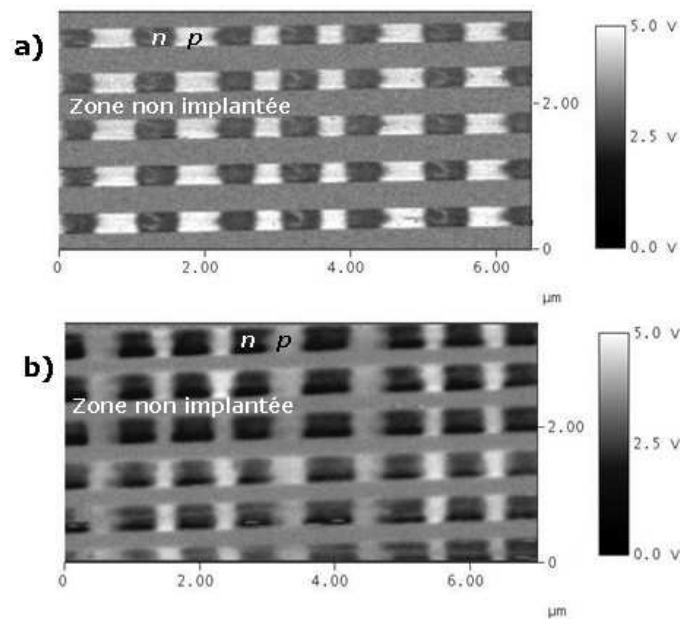
**Figure IV-2 : Image SCM en vue de dessus d'un échantillon préparé par voie chimique.**

En substitution à la préparation chimique, le retrait des couches peut être réalisé par un polissage de la surface en face avant ou arrière. Ce polissage est réalisé avec différents disques diamantés. Un disque diamanté de 30  $\mu\text{m}$  de rugosité est d'abord utilisé pour un polissage « grossier » puis un disque diamanté de 6  $\mu\text{m}$  polit plus finement la surface, réduisant ainsi la rugosité induite par le précédent disque. Une finition doit dans tous les cas

être réalisée avec un disque en feutre. Ce disque s'utilise avec de la silice colloïdale dont la taille de grains est inférieure au micron.

Nous utilisons la préparation par polissage lorsque nous voulons analyser les implants par la face arrière ou lorsque la surface à analyser est composée de nombreux motifs de petites tailles (forte densité de tranchées par exemple). Dans ce dernier cas, le polissage ne découvre pas les motifs et la surface est suffisamment plane pour éviter que le signal enregistré ne soit parasité par le système d'asservissement et qu'il ne soit réduit par les effets de convolution de la pointe.

Pour illustrer la préparation par polissage, nous avons choisi les implants d'un bloc mémoire. Les composants, présents en grande densité dans ce bloc, sont détruits par l'acide fluorhydrique au cours de la préparation. Nous avons donc préparé deux structures par polissage, une par la face avant (figure IV-3a) et l'autre par la face arrière (figure IV-3b). Nous observons sur les deux échantillons les trois mêmes zones. Les zones non implantées correspondent aux lignes horizontales grisées, les zones implantées de type  $n$  apparaissent en foncé et les zones implantées de type  $p$  apparaissent en clair. Nous constatons que, par la face arrière, les contours des profils se situant normalement à l'extrême surface sont plus précis. En ce qui concerne l'aspect dimensionnel, on trouve que les implants mesurés par la face arrière sont supérieurs de 0.2 à 0.4 microns à ceux mesurés par la face avant, ce qui correspond bien à la réalité.



**Figure IV-3 : Visualisation SCM des implants d'un bloc mémoire a) par la face avant et b) par la face arrière.**

Cette différence de mesure vient de la forme de l'implant qui n'est pas homogène dans les trois dimensions de l'espace. La visualisation de la distribution des implants dépend donc de la zone d'arrêt du polissage. Par exemple, les implants de l'extrême surface sont souvent endommagés par la préparation, que ce soit par une légère attaque de l'acide fluorhydrique ou par un arrêt du polissage mal temporisé. L'analyse par la face arrière est la solution pour les visualiser.

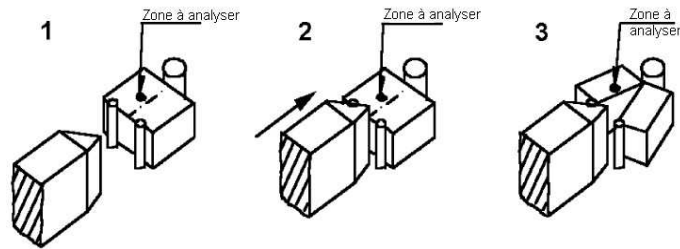
Pour conclure, nous pouvons dire que la préparation des échantillons par voie chimique est actuellement la technique la plus utilisée. Le recours au polissage est possible quand la densité de composants rend la topographie trop importante ou quand l'analyse se fait par la face arrière. Le principal avantage de l'analyse face avant (ou arrière) est d'avoir une meilleure statistique des structures répétitives. La principale difficulté de la préparation par polissage est le contrôle de la zone d'arrêt. De plus, l'analyse par une face ne permet pas d'avoir d'informations sur la distribution des dopants en profondeur. Pour avoir ce type d'informations, il faut préparer la tranche de l'échantillon pour une visualisation en coupe.

#### IV.1.1.2 Préparation en coupe

Le principe de la préparation en coupe est d'exposer l'intérieur de l'échantillon de manière à ce qu'il soit accessible par les techniques de caractérisation, en particulier par les pointes de microscopie en champ proche. L'idéal serait d'obtenir une coupe plane localisée précisément à l'endroit à analyser.

Cette coupe est obtenue selon le réseau cristallin par la méthode de clivage. Le clivage consiste à ébrécher la tranche du silicium avec une pointe diamantée. Cette encoche fragilise le silicium et indique le point de départ de la coupe. Le plan de clivage est le plan réticulaire de densité maximale (111). Pour le silicium de direction [001], les quatre plans de clivage sont parallèles à la direction [011]. Uniquement deux sens de coupe sont possibles à 90 ° l'un de l'autre. Cependant la pointe diamantée aussi fine soit elle, reste trop imprécise (ordre du millimètre) et entraîne une coupe très rugueuse. Une coupe de meilleure qualité (plane) est obtenue en utilisant un équipement de micro-clivage. Le clivage est alors réalisé par un « couteau » très aiguisé, dirigé par un système d'asservissement. La précision de la zone ébréchée et de la coupe est bien supérieure à celle obtenue avec une pointe diamantée, eu égard à la forme du couteau et à l'équipement de micro-clivage (force contrôlée par une motorisation) : elle est de l'ordre du micromètre. La figure IV-4 schématise la découpe d'un

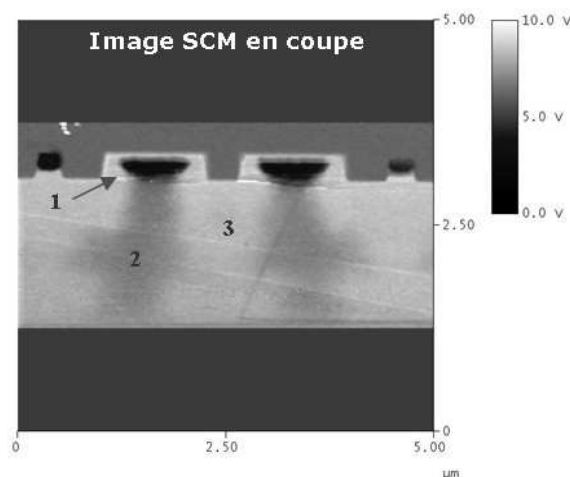
échantillon par l'équipement de micro-clivage. Premièrement, le couteau s'approche de la zone à découper. Deuxièmement, il ébrèche le silicium sur toute son épaisseur. Troisièmement, la découpe du silicium se fait en suivant la direction [011].



**Figure IV-4 : Schéma de principe du clivage par l'équipement de micro-clivage. 1) le couteau s'approche de l'échantillon. 2) il ébrèche le silicium. 3) L'échantillon se clive.**

Si la structure à analyser est assez grande pour être sur le plan de coupe alors c'est la technique idéale de préparation des échantillons en coupe.

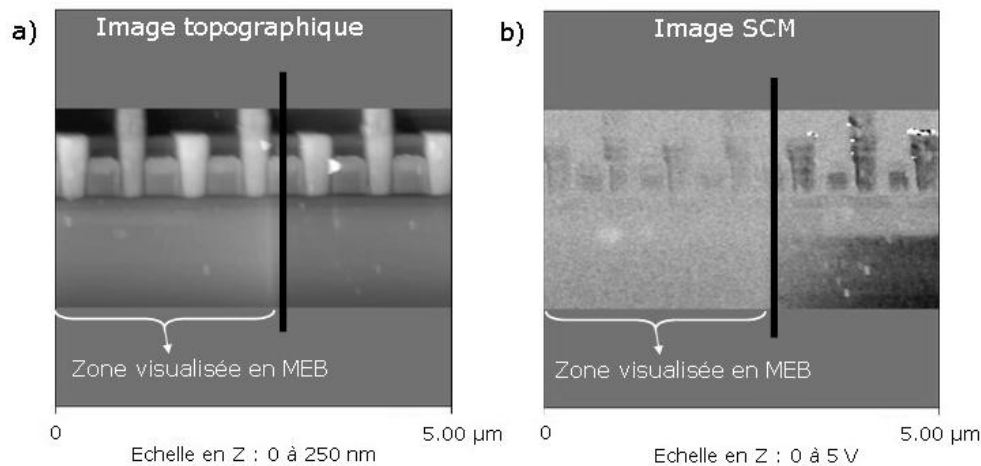
La figure IV-5 présente une image SCM d'un CMOS « imager » (Complementary Metal Oxide Semiconductor en anglais) que nous avons obtenue après une préparation en coupe par micro-clivage d'une photodiode. Cette image montre les profils de distribution de différents implants (noté 1, 2 et 3) d'une photodiode. La zone « 1 » est un implant de type  $n$  à  $1 \times 10^{18}$  at/cm<sup>3</sup>, la zone « 2 » est un implant de type  $n$  à  $1 \times 10^{16}$  at/cm<sup>3</sup> et la zone « 3 » correspond au substrat dopé de type  $p$  à  $1 \times 10^{15}$  at/cm<sup>3</sup>. L'analyse SCM nous a permis de distinguer clairement les trois zones implantées, d'avoir une vision de la distribution des dopants en profondeur et d'effectuer des mesures de profondeur de jonction.



**Figure IV-5 : Images SCM d'une photodiode en coupe après une préparation par micro-clivage.**

Il y a cependant deux limitations aux mesures de la distribution des implants en profondeur, le contrôle du plan de la coupe et la précision de coupe qui peut s'avérer difficile en fonction de la complexité des dispositifs.

Un contrôle de la coupe permet de vérifier la qualité du clivage et de repérer la zone à analyser. Cependant il n'est ni possible avec un microscope optique (taille des motifs trop petite) ni avec un MEB [EGE04] (effet de graphitisation de la surface sous l'impact du faisceau d'électrons et effet de charge dû aux électrons du faisceau qui se piègent à la surface de l'échantillon). Ces contaminations rendent difficile l'analyse SCM et SSRM et augmentent les temps de révélations chimiques. La figure IV-6 montre la coupe d'une mémoire que nous avons analysée en SCM et que nous avons, au préalable, observée partiellement au MEB (figure IV-6 a et b partie de gauche). La partie préalablement observée au MEB est repérée en SCM comme étant une zone contenant peu de différence de contraste due à la graphitisation de la surface et aux effets de charges.

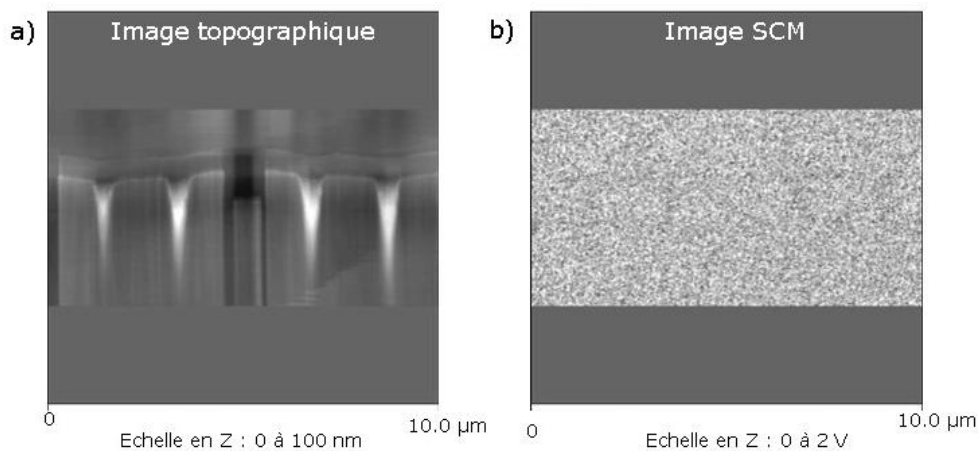


**Figure IV-6 : Influence de la contamination en carbone après passage au MEB sur une image réalisée a) en mode topographique et b) en mode électrique SCM.**

Comme nous l'avons déjà signalé, l'équipement de micro-clivage offre une précision de coupe qui, dans certains cas, n'est pas suffisante. Pour que la coupe passe par le milieu de petites structures, il faut parfois faire suivre le clivage d'une découpe FIB (Focused Ion Beam). Le polissage n'est pas possible car nous n'avons pas de moyen de contrôler l'arrêt du polissage (effet du contrôle de la coupe décrit plus haut).

## IV.1.1.3 Préparation par FIB

Le FIB (Focused Ion Beam) permet d'obtenir une coupe précise et nette sur une petite distance. Le principe de cette technique est basé sur l'utilisation d'un faisceau d'ions focalisé fortement énergétique (du gallium généralement). Ce faisceau endommage la surface de l'échantillon en créant une épaisse couche amorphe et en contaminant la zone de surface par une implantation d'ions gallium. Ces problèmes techniques rendent impossible l'analyse SCM et SSRM et ils modifient les temps de révélations chimiques. La figure IV-7 montre un transistor que nous avons découpé au FIB et analysé en SCM. Nous obtenons dans ce cas une image bruitée sans la moindre information.



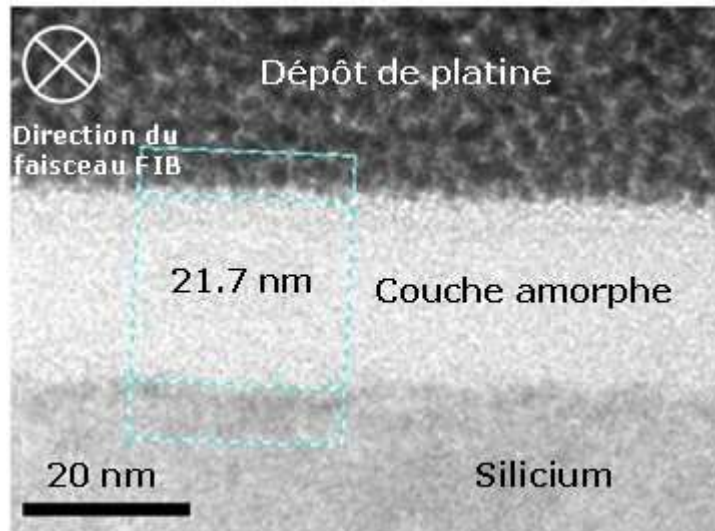
**Figure IV-7 : Image SCM en coupe après une finition FIB, a) mode topographique et b) mode électrique SCM.**

De récentes études SCM sur la préparation d'échantillons par FIB [FILL04] ont montré que l'épaisseur de la couche de silicium amorphe n'est pas le premier facteur qui explique le manque de données SCM. Les auteurs suggèrent que l'absence de données SCM est principalement due aux effets de contamination en ions gallium. Les défauts induits par le FIB sur le silicium, que le faisceau soit parallèle ou perpendiculaire au substrat, ont été étudiés par SCM [BREZ03]. Dans cette étude, les auteurs montrent un endommagement du silicium visible en SCM sur une région étendue à la centaine de nanomètres (zone bruitée). Dans une autre étude, le FIB est utilisé pour localiser la zone à analyser. Le FIB sert, dans ce cas, de repérage pour l'arrêt du polissage. Le polissage est arrêté juste après la marque FIB, éliminant ainsi les artefacts engendrés par l'utilisation de cette technique [JARA02].

De notre côté, suite aux conclusions bibliographiques et à nos observations, nous proposons d'utiliser la technique de gravure plasma pour réduire l'espacement de la zone

amorphe contaminée en gallium induite par le FIB. Pour connaître l'épaisseur de la zone amorphe avant et après plasma, nous avons fait une analyse au MET (Microscope Electronique à Transmission).

L'image IV-8 est l'analyse MET en coupe d'une structure en silicium présente entre deux puces d'une plaquette, ayant subi une découpe FIB. L'image permet de visualiser trois zones, le silicium de la structure, la couche amorphe induite par le FIB et une couche de platine déposée pendant la préparation de la lame MET pour protéger la couche amorphe. L'image IV-8 met en évidence une couche amorphe d'environ 21.7 nm induite par le FIB fait à 30 keV et 3000 pA. Cette couche est chargée d'ions gallium. Cette épaisseur est trop grande pour être traversée par le signal SCM ou SSRM ce qui explique les très mauvais résultats SCM obtenus sur la figure IV-7.



**Figure IV-8 : Analyse MET de la surface d'un échantillon découpé au FIB (amorphisation du silicium).**

Pour éliminer les problèmes engendrés par le FIB, nous avons décidé d'utiliser une gravure plasma RIE (Reactive Ion etching). Le plasma utilisé est un plasma à base de gaz fluorés et oxygénés. Le procédé utilisé pour le plasma est un procédé qui grave le silicium et la couche amorphe. La figure IV-9 est l'analyse MET d'un échantillon découpé au FIB (30 keV, 3000 pA) et nettoyé au plasma (120 s). Nous observons que le nettoyage plasma a gravé une cinquantaine de nanomètres (c'est à dire les 21.7 nm de la couche amorphe induit par le FIB + 27.3 nm de silicium) et a créé une nouvelle couche amorphe d'environ 4.3 nm à cause de l'oxygène du plasma (probablement du SiO<sub>2</sub> amorphe). Nous pouvons connaître assez précisément l'épaisseur de matériau enlevé par le plasma grâce à un repère en cobalt de la puce adjacente à notre structure en silicium (non visible sur les figures IV-8 et IV-9).



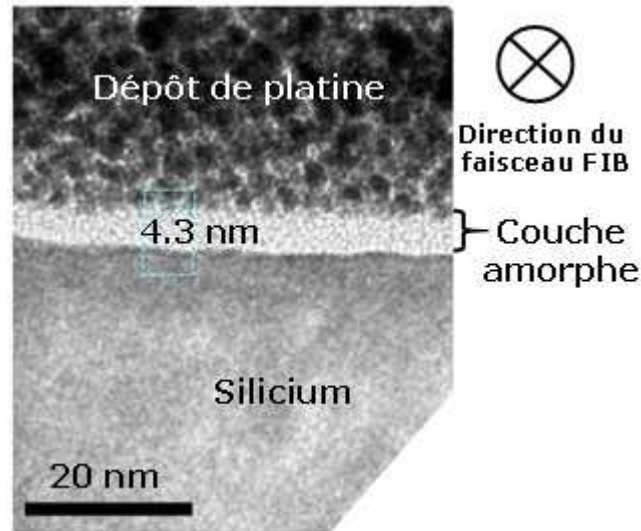


Figure IV-9 : Analyse MET de la surface d'un échantillon découpé au FIB et nettoyé au plasma.

Cette mince couche amorphe (4.3 nm) permet des mesures SCM et SSRM. La figure IV-10a est une image SCM de la distribution d'implants de type *p* sous un transistor coupé en deux par FIB suivie d'un nettoyage plasma. La figure IV-10b est une image SCM de la distribution d'implants de type *n* dans une mémoire RAM (Random Access Memory) après une découpe FIB suivie d'un nettoyage plasma.

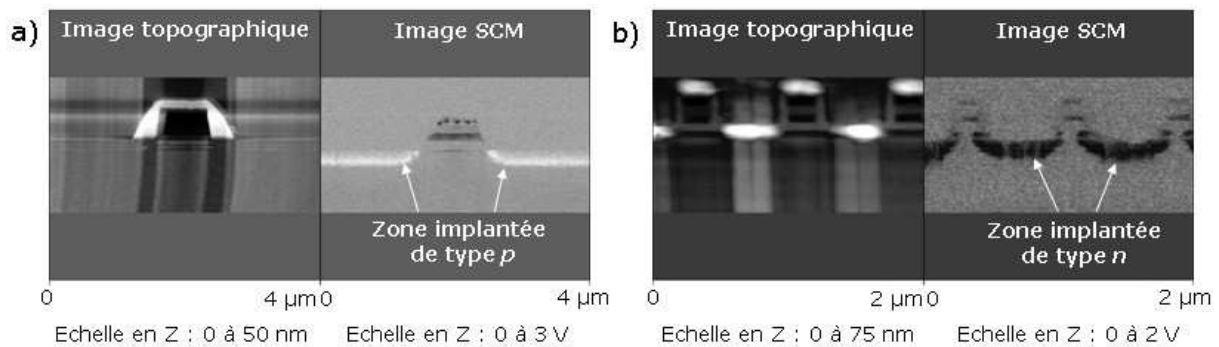


Figure IV-10 : Analyse SCM de la distribution d'implants après une découpe FIB suivie d'un nettoyage plasma.

Comme le montrent les figures IV-10a et IV-10b, il est possible de visualiser la distribution des implants de type *n* et *p* localisés sous des transistors, après une préparation par FIB suivie d'un nettoyage au plasma [RODR06]. La découpe par FIB suivie d'un nettoyage plasma est une méthode de préparation d'échantillons prometteuse pour analyser une zone précise et localisée d'un circuit (analyse des implants d'un transistor défectueux dans une mémoire par exemple).

Au regard de ces résultats, nous avons optimisé le traitement plasma en réduisant celui-ci de 120 secondes à 80 secondes, nous pensons ainsi réduire l'épaisseur de la zone gravée. De plus, nous avons remplacé l'oxygène du plasma par de l'argon pour éviter de former cette couche amorphe d'environ 4.3 nm. Nous pensons qu'elle est constituée d'un oxyde dont la qualité est moins bonne que celle d'un oxyde natif, ce qui peut engendrer des problèmes dans l'analyse SCM. Après ces optimisations, les contrastes SCM et SSRM qui en résultent sont meilleurs. Ces optimisations permettent, principalement au moment de l'acquisition, de régler plus facilement la SCM, ce qui engendre un gain de temps dans l'analyse.

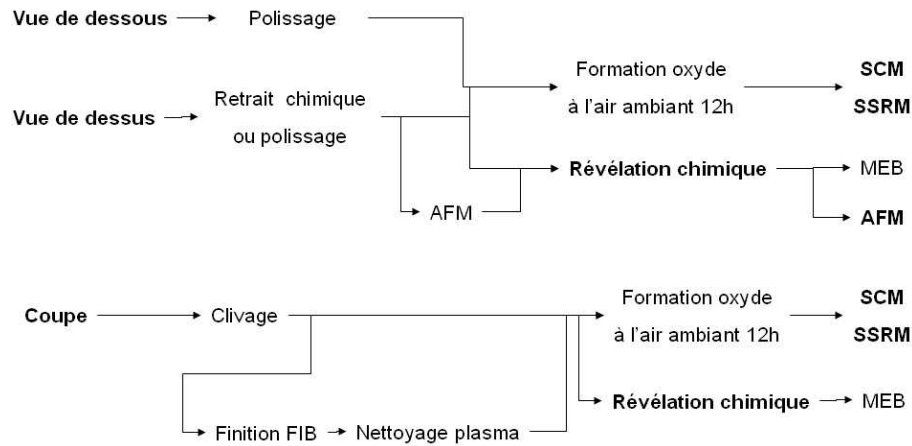
En ce qui concerne l'optimisation de l'étape de découpe par FIB, nous avons observé que le fait de réduire la tension d'accélération de 30 keV à 5 keV réduit l'épaisseur de la couche amorphe et par conséquent facilite le nettoyage au plasma et la caractérisation des implants. Le courant du FIB a une influence sur la rugosité de la coupe, l'idéal étant de travailler entre 500 et 1000 pA.

#### IV.1.1.4 Croissance d'un oxyde de surface pour analyse SCM

La présence d'un oxyde est obligatoire à la surface d'un échantillon pour une analyse SCM (voir chapitre II). En vue de dessus, nous faisons croître chimiquement un oxyde sur le silicium, en le trempant 2 min dans un bain de sulfure de peroxyde [ $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 %)] en proportion (1/3 ; 2/3) ou en laissant croître un oxyde natif à l'air ambiant pendant 12 h [BOW01]. Dans ce dernier cas, la qualité de l'oxyde natif dépend de la stabilité de la régulation en température et en hygrométrie de l'environnement. En coupe et en face arrière, l'oxyde provient toujours d'une croissance d'oxyde natif à l'air ambiant pendant 12 h, pour éviter que le sulfure de peroxyde n'attaque les couches d'interconnexions métalliques et d'oxydes au dessus du silicium. Notons qu'il est possible de créer un oxyde de meilleure qualité en chauffant l'échantillon sous un rayonnement UV [LIN04]. Dans les travaux que nous exposerons, l'oxyde a été obtenu par une croissance à l'air contrôlé du laboratoire de STMicroelectronics pendant 12 h. Son épaisseur est estimée à 2 nm. De plus l'épaisseur l'oxyde est uniforme et sa qualité est identique sur toute la surface de l'échantillon, sa présence n'influe pas sur l'interprétation des mesures SCM.

La figure IV-11 récapitule l'ensemble du protocole de préparation des échantillons que nous utilisons pour une caractérisation 2D des implants. Elle se lit comme suit : une préparation en vue de dessous permet, après polissage et formation d'un oxyde, une analyse

SCM et SSRM. Maintenant que nous avons défini les méthodes de préparation que nous allons utiliser, nous allons préparer notre échantillon de référence pour le caractériser avec les techniques bidimensionnelles présentées au chapitre II.



**Figure IV-11 : Schéma récapitulatif du protocole de préparation des échantillons.**

#### IV.1.2 *Echantillon de référence*

Pour étudier et comparer les techniques de caractérisation, nous avons besoin d'un échantillon de référence. Nous avons choisi une diode horizontale. Cette structure modèle présente quatre implants de deux types différents ( $n$  et  $p$ ) et de doses différentes ( $1 \times 10^{13}$  à  $1 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>) ainsi qu'une jonction facilement localisable par la topographie du motif. De fait, cette structure nous permet d'étudier la variation de contraste des images SCM et SSRM en fonction de la concentration et du type de dopant. De plus, la longueur de diffusion de la jonction pourra être comparée en fonction des techniques utilisées. Nous présentons sur la figure IV-12 un schéma de la coupe de notre diode horizontale.

Cette diode est composée d'un caisson faiblement implanté de type  $n$  en phosphore, ( $1 \times 10^{15}$  at/cm<sup>3</sup>), noté  $n^-$ , sur un substrat faiblement implanté de type  $p$  en bore ( $1 \times 10^{15}$  at/cm<sup>3</sup>), noté  $p^-$ . Le centre du caisson de type  $n$  est fortement implanté en phosphore ( $4 \times 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup> à 25 keV), noté  $n^+$ . Cet implant est délimité topographiquement dans un bloc central rectangulaire. De plus, le caisson de type  $n$  est entouré d'une couronne fortement implantée en bore ( $4 \times 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup> à 10 keV), noté  $p^+$ , sur le substrat de type  $p$ . La topographie des motifs est faible (hauteur de 200 nm, espacement de 5.3  $\mu$ m), elle permet une analyse en champ proche. La géométrie particulière de la diode permet de reconnaître les zones implantées. Pour notre étude, l'échantillon a été préparé chimiquement pour les vues de dessus et par micro-clivage pour les vues en coupe.

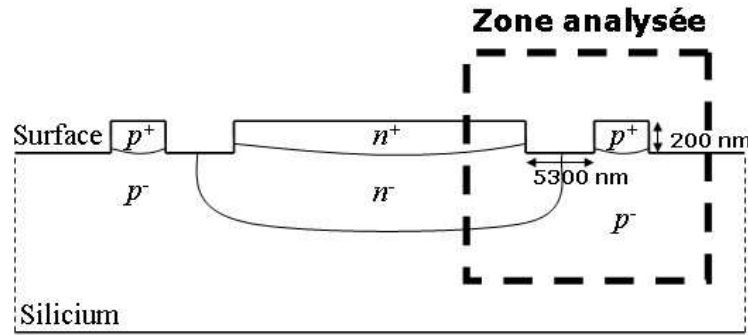


Figure IV-12 : Schéma de la diode horizontale composée de quatre implants différents  $n^-$ ,  $n^+$ ,  $p^-$  et  $p^+$ .

La particularité de cet échantillon est que les quatre implants peuvent être analysés en vue de dessus et en coupe. La caractérisation des implants peut se faire par deux approches différentes, l'approche électrique ou l'approche topographique, sur le même échantillon. Nous pouvons mesurer la longueur de diffusion de la jonction  $n^-p^-$  au niveau de la surface et surtout nous visualiserons la distribution de la jonction  $n^-p^-$  en deux dimensions après diffusion pendant le processus de fabrication. Les limites de détection et les résolutions spatiales des différentes techniques de caractérisation bidimensionnelle seront ensuite discutées.

## IV.2 CARACTERISATION ELECTRIQUE EN CHAMP PROCHE

Dans cette partie, nous caractériserons en SCM et en SSRM l'échantillon de référence (décrit précédemment) après qu'il ait été préparé chimiquement pour les vues de dessus et par micro-clivage pour les vues en coupe. Puis nous discuterons des spécificités des techniques SCM et SSRM pour l'étude de la diffusion en deux dimensions. Pour ce faire, nous utiliserons quelques échantillons choisis pour caractériser au mieux les problématiques suivantes : i) la résolution spatiale des techniques de champ proche électrique (SCM et SSRM), ii) les aspects de quantification de ces techniques et iii) les applications en microélectronique.

### IV.2.1 Caractérisation de l'échantillon de référence

Nous avons analysé dans un premier temps la diode de référence en SCM. L'analyse SCM en vue de dessus donne l'image IV-13a. De cette image, on peut tirer l'intensité du signal SCM (figure IV-13b) permettant d'attribuer une zone à un niveau de dopage et d'effectuer la mesure de la jonction  $n^-p^-$ . Le graphique SCM se lit de la façon suivante. En SCM les zones implantées de type  $n$  sont en dessous de l'offset et les zones implantées de type  $p$  au dessus de

l'offset. L'offset correspond à la valeur de la tension de sortie dans une zone neutre ou non dopée de l'échantillon (un oxyde par exemple). Elle est ici de 0.8V. Les zones plus faiblement dopées sont loin de l'offset et les zones fortement dopées sont proches de l'offset (voir chapitre II).

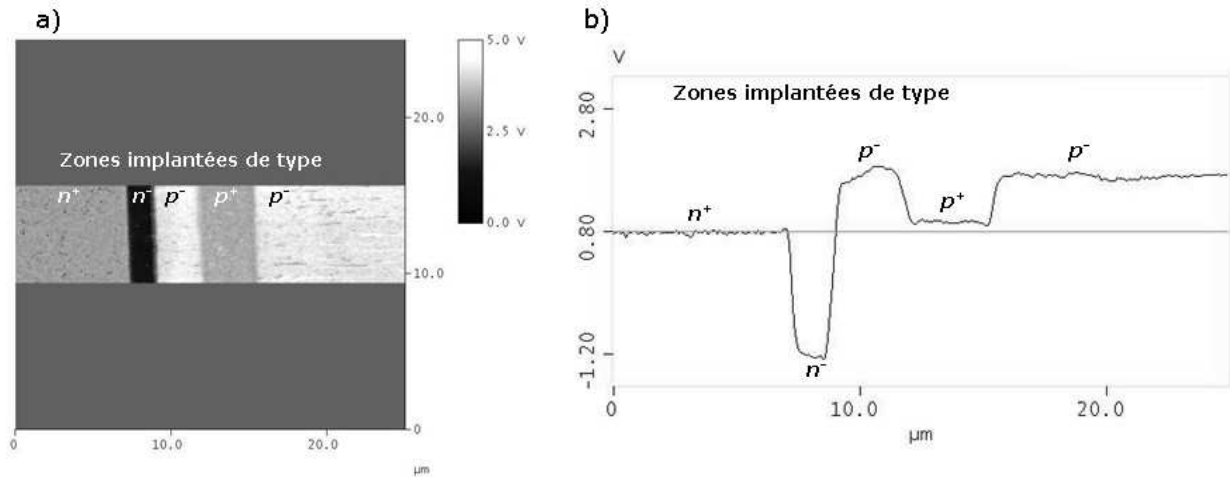


Figure IV-13 : a) Image SCM de la diode b) intensité du signal SCM de la diode.

Nous observons clairement les quatre zones dopées. La technique SCM permet de distinguer une zone implantée de type  $n$  d'une zone implantée de type  $p$ , avec plus de facilité pour les faibles niveaux de dopage car la variation de capacitance est plus grande (voir chapitre II). Les zones fortement dopées se situent proches de l'offset (zone neutre non dopée) car la variation de capacitance est très petite. Il est donc difficile de distinguer une zone fortement dopée de type  $n$  d'une zone fortement dopée de type  $p$ .

Nous pouvons également mesurer les longueurs des zones implantées composant la jonction de diffusion après fabrication, soit  $1.95 \pm 0.02 \mu\text{m}$  pour la longueur de la zone implantée de type  $n^-$  et  $3.13 \pm 0.02 \mu\text{m}$  pour la longueur de la zone implantée de type  $p^-$ .

Nous analysons ce même échantillon en SSRM en appliquant à l'entrée une tension positive  $V_{DC}$ . La figure IV-14 présente l'analyse SSRM, figure IV-14a en vue de dessus et IV-14b l'intensité du signal SSRM associé à l'image. Le graphique SSRM figure IV-14b présente les zones faiblement dopées en bas (forte résistivité), et les zones fortement dopées en haut (faible résistivité) (voir chapitre II).

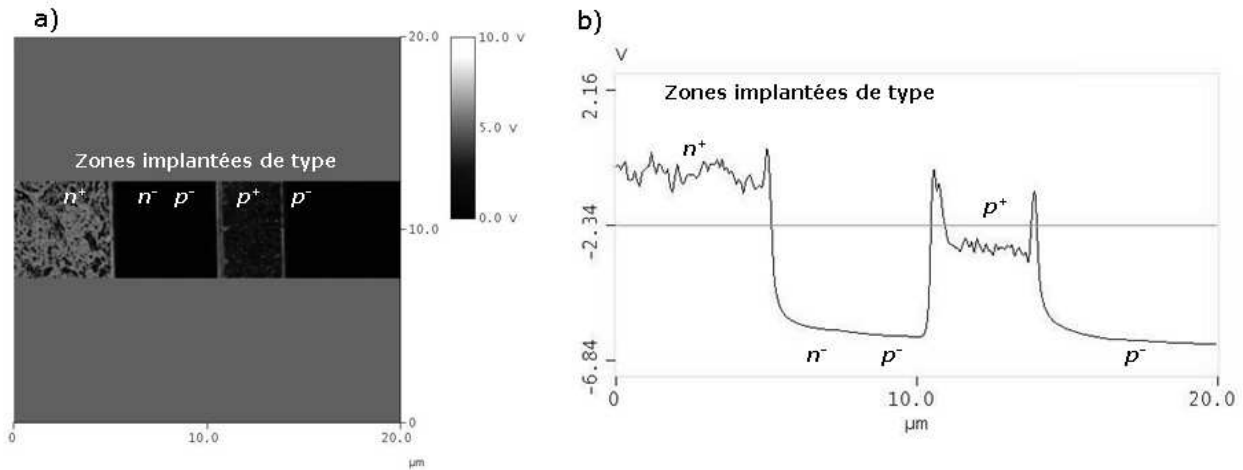


Figure IV-14 : a) Image SSRM de la diode, b) Intensité du signal SSRM de la diode de référence.

La technique SSRM permet de distinguer une zone fortement dopée d'une zone plus faiblement dopée, type  $n^+$  par rapport à un type  $n^-$  et type  $p^+$  par rapport à un type  $p^-$ . On peut bien différencier des zones fortement dopées (type  $n^+$  par rapport à un type  $p^+$ ). Elle ne permet pas de distinguer la nature des implants (type  $n$  par rapport à un type  $p$ ).

Dans le cas de l'analyse SSRM, aucune mesure de la jonction horizontale  $n^-p^-$  n'a pu être obtenue. La zone implantée de type  $n^-$  et la zone implantée de type  $p^-$  ont la même dose, cette technique ne peut les différencier.

Nous avons aussi réalisé l'analyse SCM et SSRM en coupe (figure IV-15) et les conclusions sont les mêmes qu'en vue de dessus. Il est à noter que, d'un point de vue expérimental, la tranche de l'échantillon doit être à  $90^\circ$  du levier pour réduire l'interaction parasite entre la pointe et l'échantillon [CIA02]. La figure IV-15a présente le résultat SCM et la figure IV-15b le résultat SSRM. Ces résultats proviennent du même échantillon préparé par micro-clivage, puis découpé au FIB et nettoyé au plasma.

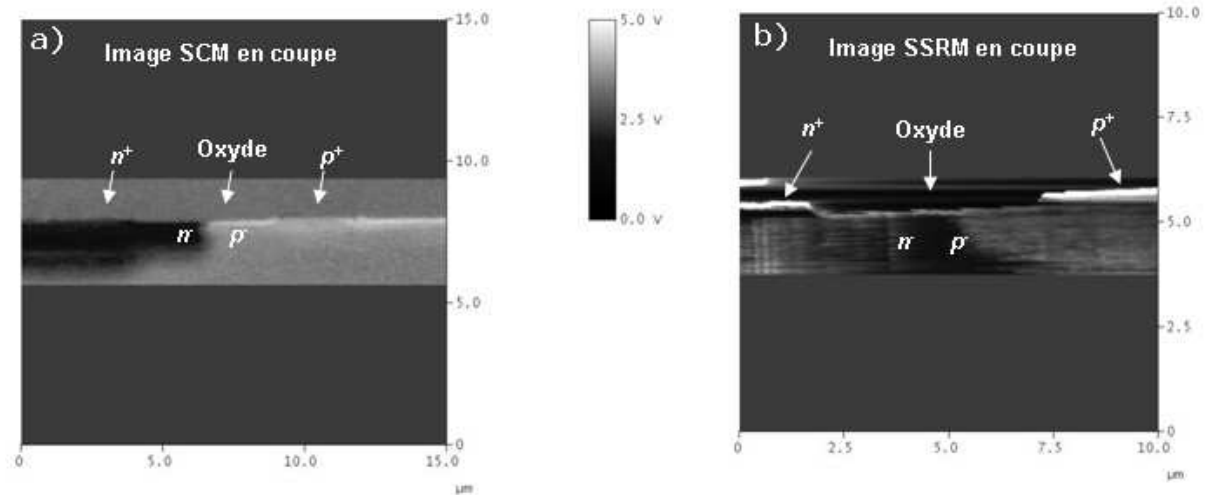


Figure IV-15 : a) Image SCM et b) SSRM de la coupe de la diode.

L'image SCM en coupe ne permet pas de visualiser les implants de type  $n^+$  et  $p^+$  car leur variation de capacitance est trop proche de celle de l'oxyde présent aux alentours. En SSRM, comme pour la vue de dessus, la distinction entre une zone de type  $n^-$  et une zone de type  $p^-$  n'est pas possible.

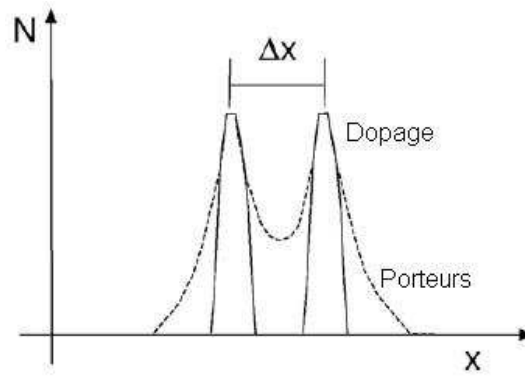
La mesure de la longueur  $n^-p^-$  n'est pas possible sur les images SCM et SSRM en coupe, car nous n'avons plus de repère topographique. En revanche, nous avons une bonne image de la distribution des dopants en profondeur, en SCM pour les zones faiblement dopées et en SSRM pour les zones fortement dopées. Nous pouvons dès à présent remarquer la complémentarité de ces deux techniques.

#### IV.2.2 Etude des techniques en champ proche

L'échantillon de référence permet d'étudier la sensibilité de ces techniques vis à vis de la nature du dopant et de la dose. Pour discuter plus précisément de la résolution spatiale et des aspects de quantification, nous avons choisi des échantillons spécifiques, dédiés à l'étude de chaque problématique. De plus, nous montrons l'intérêt de ces techniques (SCM et SSRM) en microélectronique au travers de l'analyse de cas concrets.

##### IV.2.2.1 Résolution spatiale

La résolution spatiale est définie, dans notre cas, par la distance minimale entre deux pics de dopages que le système est capable de détecter (figure IV-16).



**Figure IV-16 : Représentation schématique de la résolution spatiale [EYB03].**

La résolution spatiale latérale en SCM dépend principalement du rayon de courbure de la pointe utilisée pour la mesure.

La résolution spatiale latérale en SSRM dépend seulement des caractéristiques géométriques de la pointe et de la distribution du courant dans l'échantillon : elle est définie par le volume d'interaction pointe/échantillon. Ce volume d'interaction est estimé à une centaine de nanomètres. Cette valeur peut être diminuée en réduisant le contact entre la pointe et l'échantillon.

L'échantillon de référence ne nous permet pas de connaître la résolution latérale des techniques SCM et SSRM.

Pour étudier la résolution de ces techniques, nous avons utilisé un échantillon delta dopé en bore composé de sept zones différentes (voir figure IV-17), fourni par le laboratoire INL (Institut des Nanotechnologies de Lyon). Son analyse SIMS a été faite à une énergie d'impact de 3.5 keV sur un SIMS CAMECA de type 4f [BAB01]. La première zone est constituée de 5 couches delta dopées d'une périodicité de 5 nm non observables par SIMS dans les conditions d'analyse choisies. Les zones 2 à 6 sont des zones delta dopées d'une périodicité de 20 nm et espacées de 10 nm à mi hauteur. La dernière zone, la 7, est un implant de bore de plus faible dose.



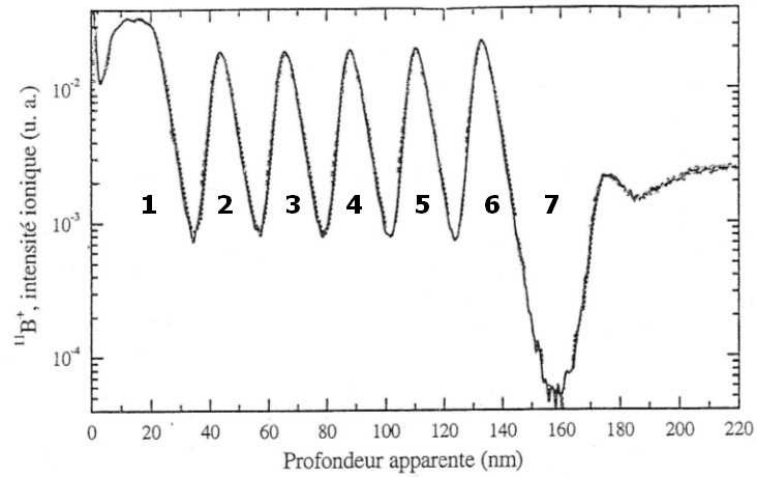


Figure IV-17 : Profil SIMS de l'échantillon delta dopé [BAB01].

Nous analysons cet échantillon en SCM et en SSRM. Préalablement, nous avons réalisé un dépôt de silicium de 400 nm à la surface de l'échantillon pour éviter que la pointe ne se désengage de l'échantillon lors de l'analyse de la zone la plus proche de la surface.

Sur la figure IV-18, nous présentons les résultats SCM. Il s'avère que nous n'avons pas pu distinguer les zones séparées de 10 nm avec les pointes OSCM que nous utilisons. Nous remarquons uniquement une large bande uniforme d'implants fortement dopés, en sombre sur la figure. Nous ne pouvons pas extraire de cette bande les zones delta dopées de longueur 10 nm, ce qui tend à confirmer les dires du constructeur (Veeco annonce une résolution spatiale de 20 nm avec ces pointes).

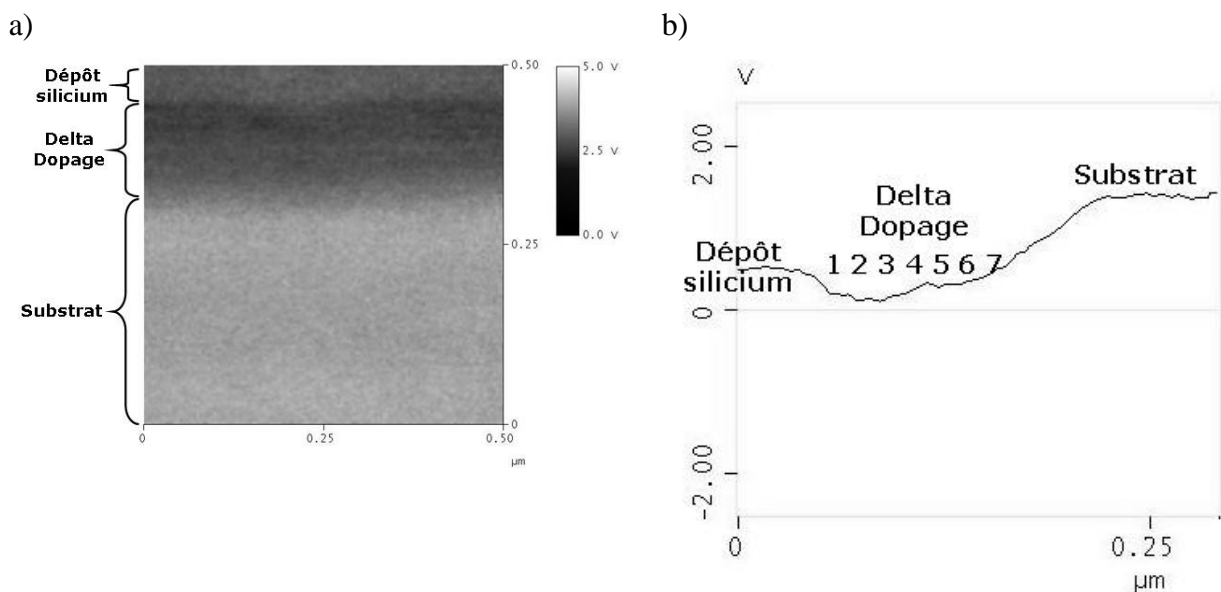


Figure IV-18 : a) Image SCM de l'échantillon delta dopé et b) intensité du signal SCM.

Les analyses SSRM de ce même échantillon n'ont pas mis en évidence les 5 zones delta dopées de la zone 1 mais ont, en revanche, clairement mis en évidence les zones 2 à 7 (figure IV-19a). L'analyse de cet échantillon (figure IV-19b) a permis de retrouver le même profil que l'analyse SIMS (figure IV-17). La mesure SSRM de l'espacement des zones delta dopées est en accord avec les données du profil SIMS. Nous avons pu confirmer les données du constructeur, à savoir que la résolution spatiale des pointes que nous utilisons en SSRM est au moins de 10 nm.

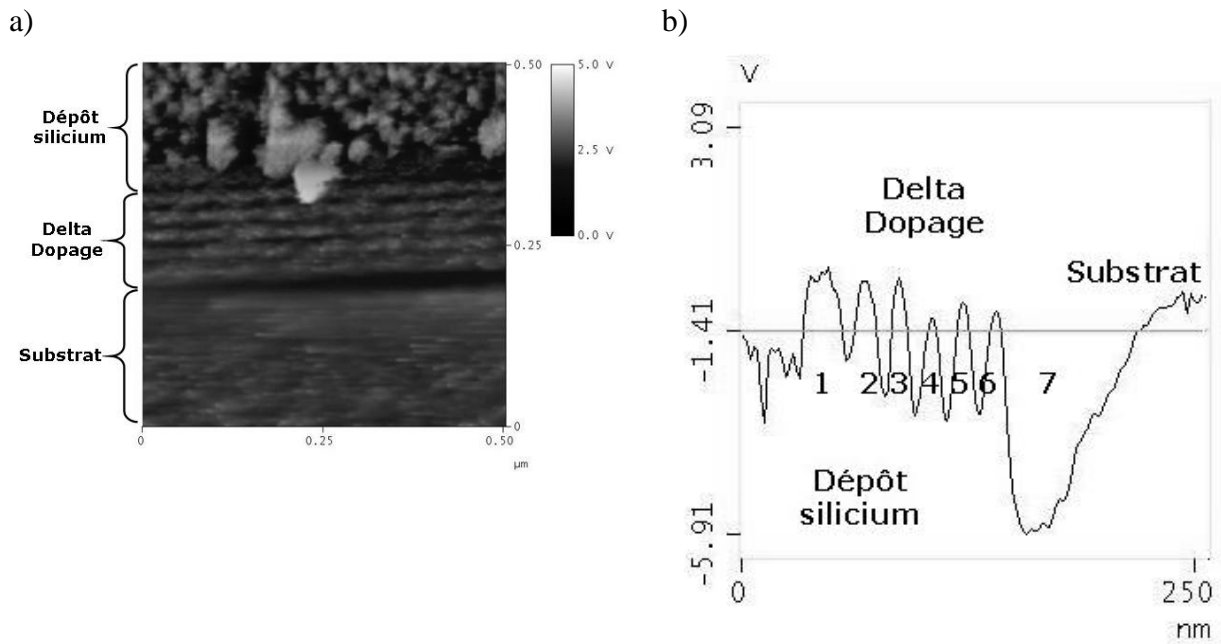


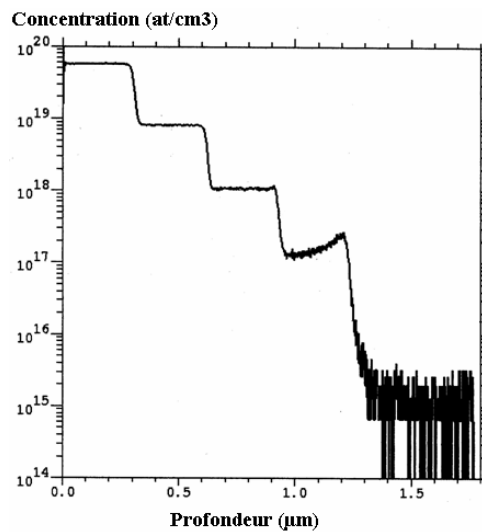
Figure IV-19 : a) Image SSRM de l'échantillon delta dopé et b) intensité du signal SSRM.

La littérature montre que pour améliorer la résolution latérale, il faut modifier le mode de fabrication des pointes. La difficulté de la fabrication des pointes est d'obtenir un petit rayon de courbure et une pointe assez solide. Traditionnellement, les pointes en silicium diamanté sont obtenues par des étapes de photolithographie et de gravure sélective [HAN00, YAM97, FOU05], et présentent un rayon de courbure de l'ordre de la dizaine de nanomètres. En changeant la nature du matériau de la pointe, on peut diminuer son rayon de courbure. C'est pourquoi, avec des pointes diamantées, on obtient une résolution inférieure à 5 nm [ALV03]. D'autres techniques de fabrication de pointes peuvent permettre d'obtenir des rayons de courbure inférieurs à ceux obtenus classiquement et donc une très bonne résolution. La première technique consiste à utiliser un FIB pour usiner une pointe à l'aide de diaphragmes d'ouverture variable et programmable [OLB99], l'autre technique consiste à usiner la pointe

dans un bain électrolytique [BIL05]. Ces pointes devraient permettre d'améliorer la résolution latérale.

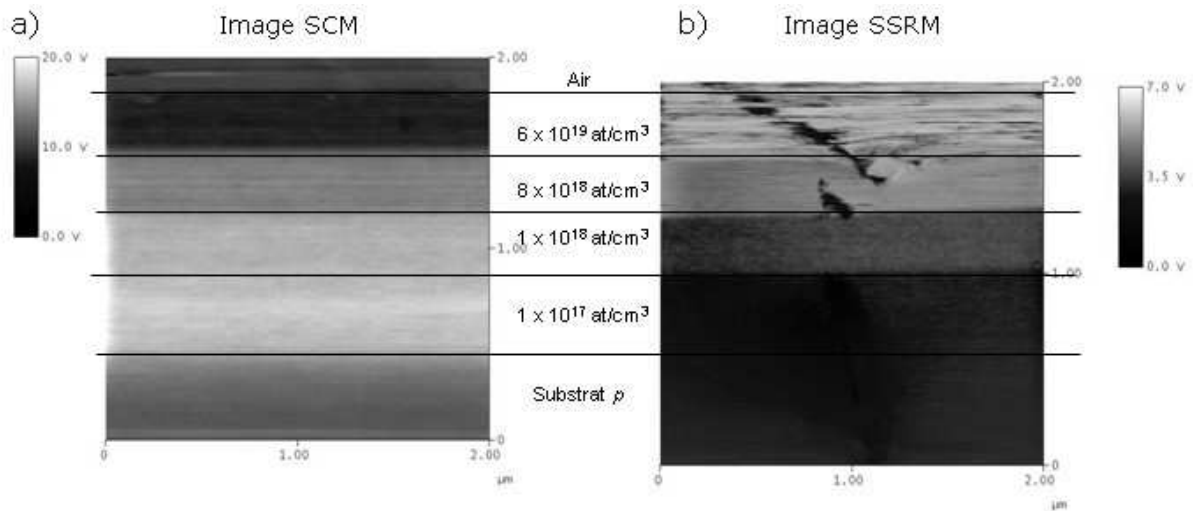
#### IV.2.2.2 Quantification

Pour déterminer si ces techniques peuvent donner des renseignements quantitatifs, nous avons utilisé un échantillon remis aux membres d'un groupe de travail ANADEF (ANALyse de DEFaillance) dont nous faisons parti. Cet échantillon a été réalisé au LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) à Toulouse. C'est un substrat de type *p* avec quatre zones de dopage en bore (épaisseur de 300 nm chacune), réalisées par épitaxie par jet moléculaire. Un profil SIMS remis avec l'échantillon (voir figure IV-20) met en évidence un dopage de  $6 \times 10^{19}$  at/cm<sup>3</sup> pour la première couche, de  $8 \times 10^{18}$  at/cm<sup>3</sup> pour la seconde couche, de  $1 \times 10^{18}$  at/cm<sup>3</sup> pour la troisième couche, de  $1 \times 10^{17}$  at/cm<sup>3</sup> pour la quatrième couche et une concentration inférieure à  $1 \times 10^{15}$  at/cm<sup>3</sup> (limite de détection du SIMS dans ce cas) pour le substrat.



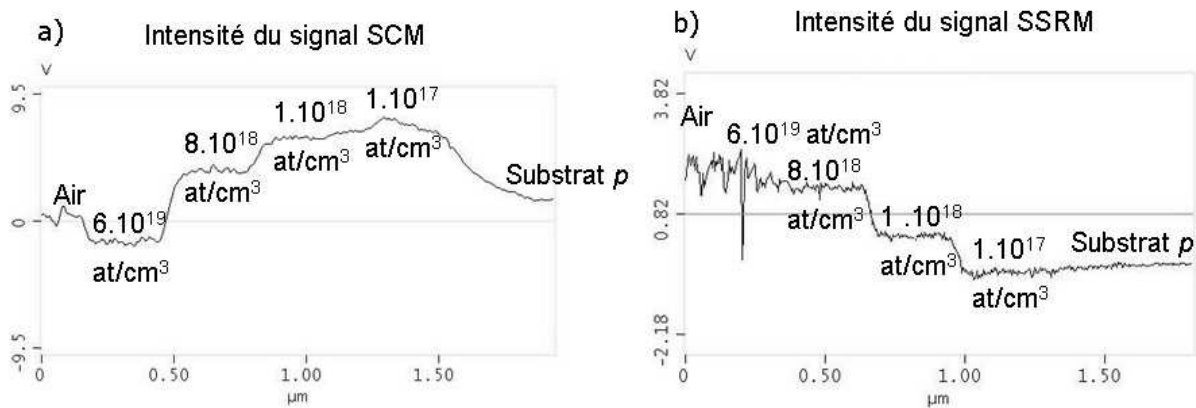
**Figure IV-20 : Profil SIMS de l'échantillon présentant 4 couches épitaxiées avec un dopage de bore décroissant.**

L'échantillon a été préparé par un micro-clivage suivi d'une croissance d'oxyde natif pendant 12 h. Les résultats SCM et SSRM obtenus sont présentés sur la figure IV-21.



**Figure IV-21 : Résultats a) SCM et b) SSRM obtenus sur l'échantillon épitaxié contenant différents niveaux de dopage.**

Sur la figure IV-21, nous pouvons relativement bien distinguer les quatre zones épitaxiées et le substrat. Pour plus de clarté, nous avons travaillé avec le graphique de l'intensité du signal SCM et SSRM présenté dans la figure IV-22a pour la SCM et IV-22b pour la SSRM. La mesure de l'épaisseur des couches épitaxiées est en moyenne de 300 nm. Les résultats sont donc en accord avec le profil SIMS fourni.



**Figure IV-22 : Données a) SCM et b) SSRM obtenues sur l'échantillon épitaxié contenant différents niveaux de dopage.**

Sur ces courbes et images, certaines zones sont difficilement distinguables. En SSRM, la zone la plus fortement dopée est très bruitée et mal distinguée en raison de sa position en extrême surface ce qui entraîne une mauvaise mesure. En SCM, la tension appliquée est une tension moyenne qui permet d'avoir simultanément un maximum d'informations sur toutes les zones sans toutefois correspondre aux meilleures conditions d'analyse pour chacune

d'entre elles. En effet, prenons l'exemple de la SCM où pour chaque niveau de dopage correspond une courbe C-V et donc une réponse  $dC/dV$  maximale pour une tension donnée. Ainsi, chaque niveau de dopage a une réponse maximale pour une tension donnée [CIA01]. Les résultats présentés sur la figure IV-23 ont été obtenus au LaMIP (Laboratoire de Microélectronique ENSICAEN-Philips) à Caen sur l'échantillon de l'ANADEF décrit précédemment. On observe qu'en ajustant la tension  $V_{DC}$  à l'entrée de la SCM, on peut plus ou moins bien visualiser la zone 4 de concentration  $1 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$ . Donc pour visualiser en SCM la zone faiblement dopée de type  $p$  de cet échantillon, il a fallu lui appliquer une tension  $V_{DC}$  légèrement négative.

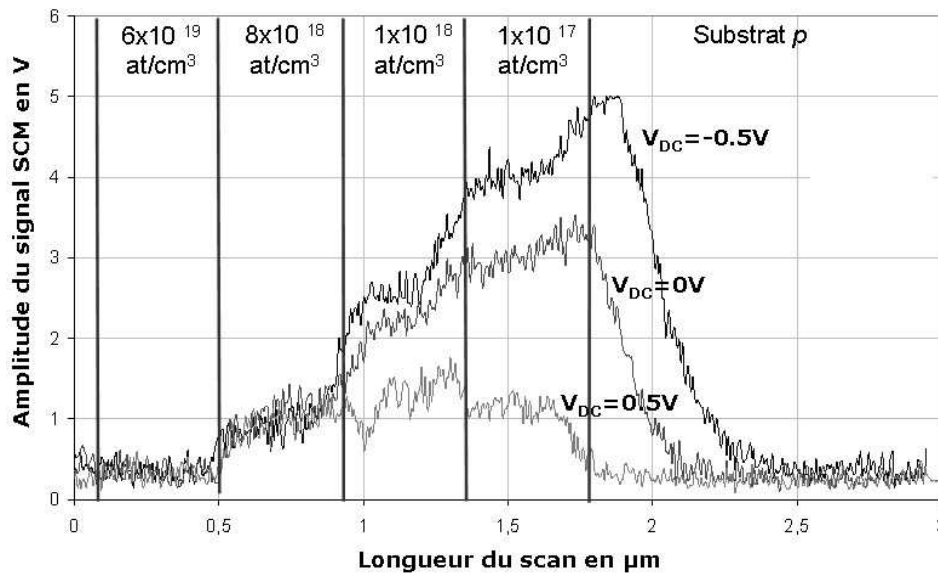


Figure IV-23 : Variation de l'intensité du signal SCM en fonction de la tension appliquée.

C'est le même principe en SSRM, pour optimiser le signal, il faut appliquer une tension donnée pour chaque niveau de dopage. Lorsque la tension n'est pas appropriée au niveau de dopage, il peut se produire des variations du signal (saturation ou étouffement du signal d'une zone implantée).

Bien que les signaux SCM et SSRM dépendent du niveau de dopage, il est difficile d'attribuer, d'une façon systématique, le signal à un niveau de dopage [CIA01]. Ceci est dû à la non reproductibilité des conditions expérimentales. Il est difficile d'avoir les mêmes paramètres entre deux expériences (état de la pointe, morphologie de l'échantillon). Les signaux ne peuvent donc pas être comparés. La seule indication quantitative que l'on puisse obtenir est la variation du niveau de dopage entre deux zones d'une même analyse.

Lorsque la jonction est abrupte, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que le rayon de courbure de la pointe, l'analyse de la décroissance du dopage est rendue impossible de part le manque de points de mesure. De plus, pour les faibles concentrations (inférieures à  $1 \times 10^{15}$  at/cm<sup>3</sup>), les atomes dopants sont « noyés » au milieu du silicium (un atome sur un million), ce qui rend la mesure SCM difficile (limite de sensibilité de détection).

Tous ces points démontrent que la SCM et la SSRM pourront difficilement être utilisés en milieu industriel de façon automatique et systématique comme technique quantitative.

#### IV.2.2.3 Reproductibilité

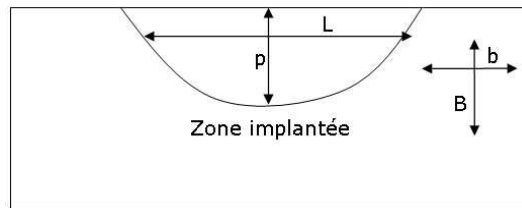
En ce qui concerne la reproductibilité des mesures d'un échantillon à l'autre, les analyses SCM et SSRM dépendent beaucoup de la morphologie, de l'état de surface du matériau, des paramètres électriques appliqués et des conditions atmosphériques (humidité, température). Nous venons d'expliquer qu'à chaque niveau de dopage correspond une tension idéale pour avoir une réponse maximale. Mais cette tension varie aussi d'un échantillon à l'autre. Nos outils de préparation ne nous permettent pas de préparer nos échantillons de façon parfaitement reproductible en raison d'une forme d'échantillon souvent différente, d'une variation de la qualité de l'oxyde natif, et de motifs de surface différents [GOG02]. De plus, nous réalisons sur nos structures une vingtaine d'images avec une pointe. Au cours du balayage, la pointe s'use [MUR07], du fait des importantes contraintes mécaniques appliquées à celle-ci. Cette usure entraîne un changement du rayon de courbure de la pointe, donc une modification du contact pointe-échantillon et par conséquent une modification du signal enregistré.

A partir d'échantillons identiques préparés dans les mêmes conditions nous pourrions comparer plus facilement les résultats obtenus en SCM à ceux obtenus en SSRM. Or dans le milieu industriel la comparaison entre les échantillons est plus difficile. Il est rare que la structure opérationnelle et la structure défectueuse proviennent d'échantillons issus des mêmes étapes de fabrication.

#### IV.2.2.4 Applications en microélectronique

Il y a deux grands types d'applications : la métrologie et l'analyse de défaillance.

En métrologie, on recherche une analyse des dimensions de la distribution des dopants. On obtient des informations sur la longueur de diffusion, la longueur effective du canal, la profondeur des implants, un désalignement d'un implant, etc... Les informations obtenues permettent de calibrer les simulateurs de procédés ou de valider un procédé d'implantation. Pour les mesures de la distribution des dopants, la position de l'échantillon en coupe par rapport au sens de balayage de la pointe a une importance considérable. Pour mesurer une dimension, nous avons observé qu'il est préférable de balayer dans la direction perpendiculaire à cette dimension (figure IV-24).



**Figure IV-24 : Schéma du sens de balayage ( $b$  ou  $B$ ) en fonction de la dimension à mesurer ( $L$  ou  $p$ ).**

Sur la figure IV-24, pour mesurer la profondeur ( $p$ ) d'implantation de la zone implantée, nous avons observé qu'il faut balayer dans la direction ( $b$ ). Pour mesurer la largeur ( $L$ ) de la zone implantée, nous avons observé qu'il faut balayer dans la direction ( $B$ ). En effet, les lignes de champ secondaires induites par la tension appliquée à la pointe influent sur l'acquisition suivante. Lors du balayage, chaque point de mesure est influencé par les lignes de champ secondaire ou parasite du point précédent. En résumé, le profil d'implantation est légèrement étalé, dans le même sens que le balayage de la pointe. Sur une même image, la précision de mesure est de  $\pm 20$  nm si la dimension que l'on souhaite mesurer est dans la direction perpendiculaire au balayage et de  $\pm 40$  nm si les dimensions mesurées sont parallèles à la direction du balayage. Il est important en métrologie de donner le sens de balayage par rapport à l'image avec les précisions des mesures.

L'image IV-25 présente l'analyse SCM de zones implantées sous un transistor d'un bloc mémoire. Nous avons préparé l'échantillon par micro-clivage et analysé la coupe en SCM.

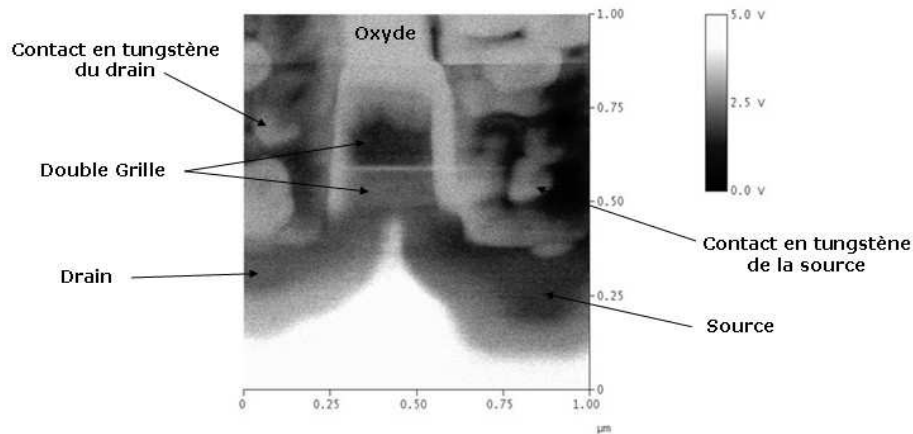


Figure IV-25 : Image SCM de la distribution de dopants de type  $n$  sous un transistor.

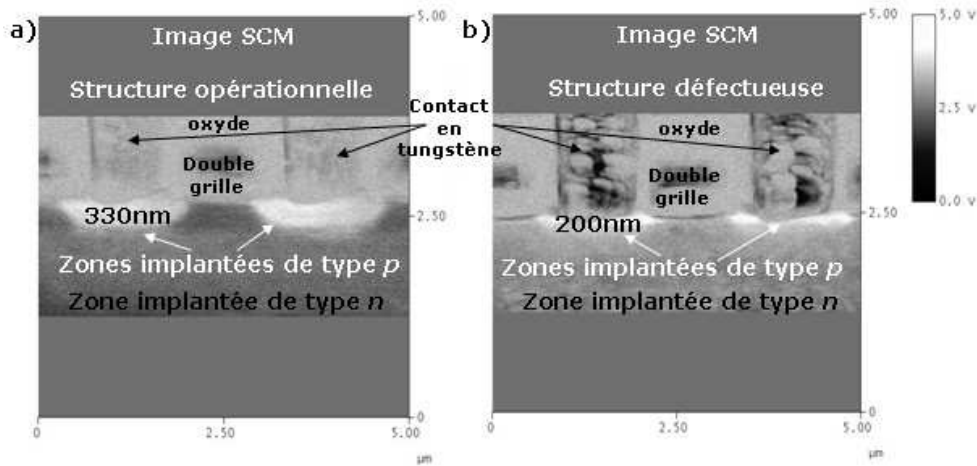
Nous observons sur l'image IV-25 obtenue par SCM, la source et le drain du transistor dopé de type  $n$ , les contacts en tungstène et la double grille. Cette acquisition nous permet, entre autre, de mesurer les profondeurs d'implantation. Nous constatons que la profondeur de la source (270 nm) est supérieure à celle du drain (240 nm). Mesurer la profondeur de la source et du drain, est le type d'information que demandent les services d'implantation et de simulation de STMicroelectronics.

La seconde grande application de la caractérisation en deux dimensions des dopants en microélectronique est l'analyse de défaillance. Elle permet d'expliquer une défaillance du composant final en caractérisant un défaut dû aux profils d'implantation. Pour illustrer ce problème, nous avons choisi des cas concrets d'analyse de défaillance analysés au laboratoire de STMicroelectronics.

Le premier concerne un problème dont nous avons déjà parlé au début de ce chapitre, à savoir la mise en évidence d'une absence ou d'une inversion de dopage (de type  $p$  au lieu d'un type  $n$ ). La figure IV-2 est l'image SCM en vue de dessus d'une structure qui présentait un court circuit de 150  $\Omega$ . Nous avons préparé cette structure par voie chimique. L'analyse SCM a montré un arrêt brutal de la zone implantée de type  $n$  entraînant une jonction  $ppp$  au lieu de  $pnp$  d'où l'origine du court circuit.

La seconde problématique concerne la mise en évidence d'une différence de profondeur d'implantation. Dans le cas suivant, on étudie deux transistors de test qui présentent une différence d'une décade du courant de fuite entre la structure opérationnelle et la structure défectueuse. Nous avons réalisé une coupe des deux structures avec la micro-cliveuse et analysé celles-ci en SCM (figure IV-26).

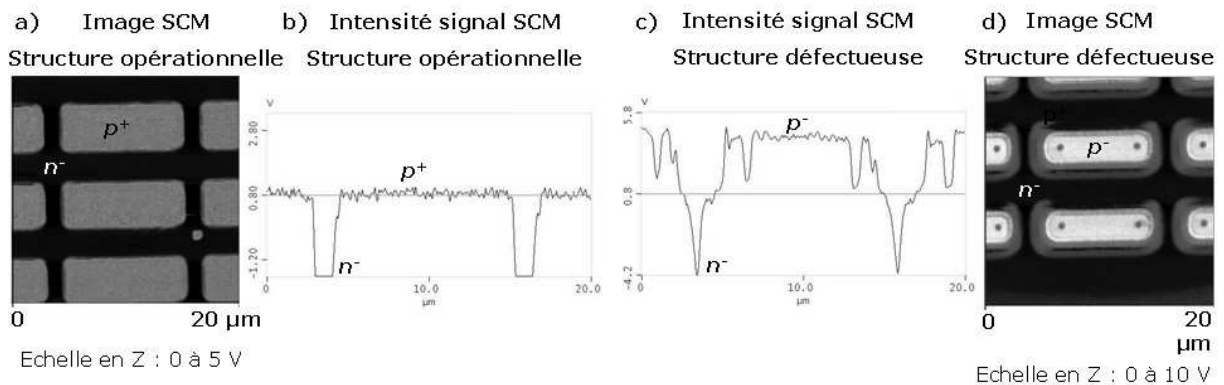




**Figure IV-26 : Analyse de défaillance d'un transistor de test visualisée en SCM a) d'une structure opérationnelle et b) d'une structure défaillante.**

Nous observons une différence de profondeur d'implantation de type  $p$  entre la structure opérationnelle (profondeur de 330 nm) et la structure défaillante (profondeur de 200 nm). Cette différence de profondeur d'implantation explique la différence d'une décade du courant de fuite observée. L'origine de cette différence de profondeur d'implantation a ensuite été identifiée comme étant due à la présence d'un reste de résine sur le silicium pendant l'implantation, ce qui réduit la profondeur d'implantation et par conséquent la zone diffusée.

La troisième problématique que nous citerons, observée régulièrement en ligne de production, concerne une différence de dose d'implantation entre deux structures. Dans le cas suivant, une chaîne de contacts implantés de type  $p$  présentait une mauvaise conduction du courant sur la structure défaillante. Nous avons préparé par voie chimique la structure opérationnelle et la structure défaillante. Puis nous les avons analysées en SCM (figure IV-27).



**Figure IV-27 : Analyse de défaillance d'une chaîne de contacts visualisée en SCM. Structure opérationnelle a) image SCM et b) intensité du signal, structure défaillante c) image SCM et d) intensité du signal.**

Nous observons une différence de dose de la zone implantée de type  $p$  entre les deux structures. La structure opérationnelle est implantée de type  $p^+$  pour améliorer la conduction entre le silicium et le contact, alors que la structure défailante a une dose plus faible. Cette différence de dose de l'implant de type  $p$  explique le problème de conduction du courant. L'analyse SCM de la distribution des implants nous a permis de mettre en évidence l'origine du problème. La structure défailante a été recuite trop longtemps, ce qui a entraîné une diffusion trop en profondeur de l'implant de type  $p$ , rendant la concentration superficielle en dopants plus faible et la zone implantée plus large.

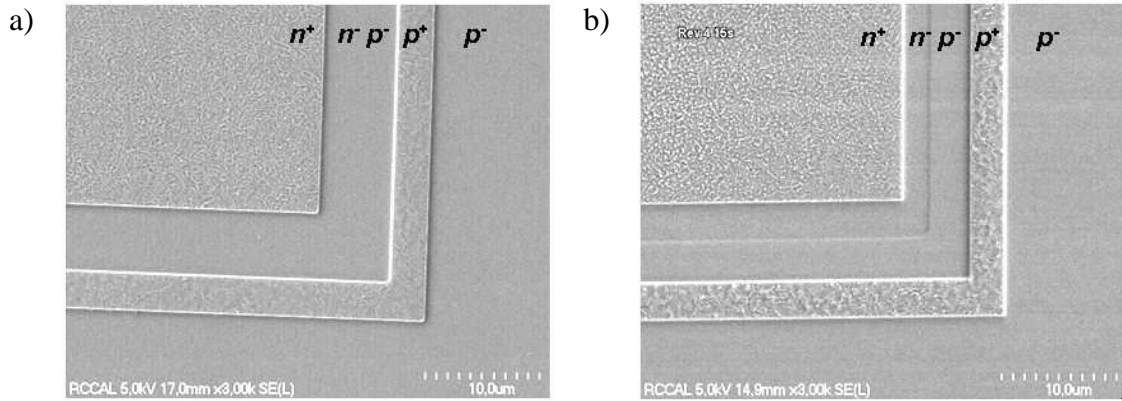
### **IV.3 REVELATION CHIMIQUE ASSOCIEE A UNE TECHNIQUE DE VISUALISATION**

L'approche topographique se décompose en deux étapes. La première étape est une révélation chimique pour attaquer sélectivement le silicium. La seconde étape est l'observation de cette révélation. Cette dernière étape peut se faire par MEB et / ou par AFM. Au contraire du MEB, l'utilisation de l'AFM pour ce type d'application a été peu étudiée dans la littérature. Ce type de révélation implique une gravure irréversible de la structure, ce qui empêche par la suite toute analyse en champ proche électrique (SCM et SSRM). Nous allons, dans cette partie, montrer les résultats obtenus sur l'échantillon de référence après révélation chimique et allons discuter des spécificités de la méthode de révélation chimique associée à une technique de visualisation pour l'étude de la diffusion en deux dimensions au travers d'échantillons spécifiques.

#### **IV.3.1**      *Caractérisation de l'échantillon de référence*

La révélation chimique est la plus ancienne méthode de visualisation bidimensionnelle des implants. Pour l'étude de la diode horizontale, qui nous sert d'échantillon de référence, nous avons utilisé la REV4 pendant 15 secondes (composition chimique décrite au chapitre II). Une fois le silicium révélé, la visualisation des implants peut s'effectuer. La révélation grave sélectivement le silicium en fonction du dopage (type et concentration), pour attribuer une zone gravée à un niveau de dopage il faut obligatoirement des informations sur la composition de l'échantillon (procédé de fabrication, schéma, etc...). Traditionnellement, la visualisation de la révélation chimique se fait par MEB.

La figure IV-28 montre une image MEB de la surface de notre échantillon de référence, préparé par voie chimique, avant et après la révélation des zones implantées par la REV4 pendant 15 secondes.



**Figure IV-28 : Images MEB de la surface de la diode a) avant la révélation chimique et b) après la révélation chimique REV4 15 secondes.**

L'image MEB permet de visualiser la jonction  $n^-p^-$  de diffusion après révélation chimique. Nous observons aussi une plus grande rugosité des zones  $n^+$  et  $p^+$  après la révélation chimique. Les contrastes dépendent de la topographie et des dopants. Des mesures de contrastes peuvent se faire en deux dimensions mais pas en profondeur.

Sur cette image, nous pouvons estimer que la longueur de diffusion de la zone implantée de type  $n^-$  est de  $1.97 \pm 0.05 \mu\text{m}$  et que la longueur de diffusion de la zone implantée de type  $p^-$  est de  $3.60 \pm 0.05 \mu\text{m}$ . Ces mesures sont supérieures à celle obtenues en SCM. Elles présentent un certain niveau d'erreur car les curseurs sont positionnés visuellement selon le seul arbitre de l'opérateur (par SCM, nous utilisons les graphiques de l'intensité du signal et non les images pour placer les curseurs). C'est pour palier à ces limitations que l'on peut utiliser l'AFM pour visualiser les effets de l'attaque chimique [ADR07]. Ainsi, les longueurs dans les trois directions de l'espace peuvent être mesurées à partir de données enregistrées pendant l'acquisition.

Pour visualiser les effets de la révélation chimique en AFM, nous avons réalisé deux analyses de l'échantillon de référence en vue de dessus (figure IV-29). La première a été faite avant l'attaque chimique. Cette analyse sert de référence pour la topographie. Elle donne la topographie de la surface du silicium après retrait des couches d'interconnexions métalliques et d'oxyde. La seconde est réalisée après la révélation chimique (REV4 pendant 15 secondes). Dans ce cas, l'analyse AFM met en évidence les effets de la révélation chimique sur la

topographie. La différence de gravure entre ces deux analyses peut être attribuée aux différences d'implantation des zones analysées.

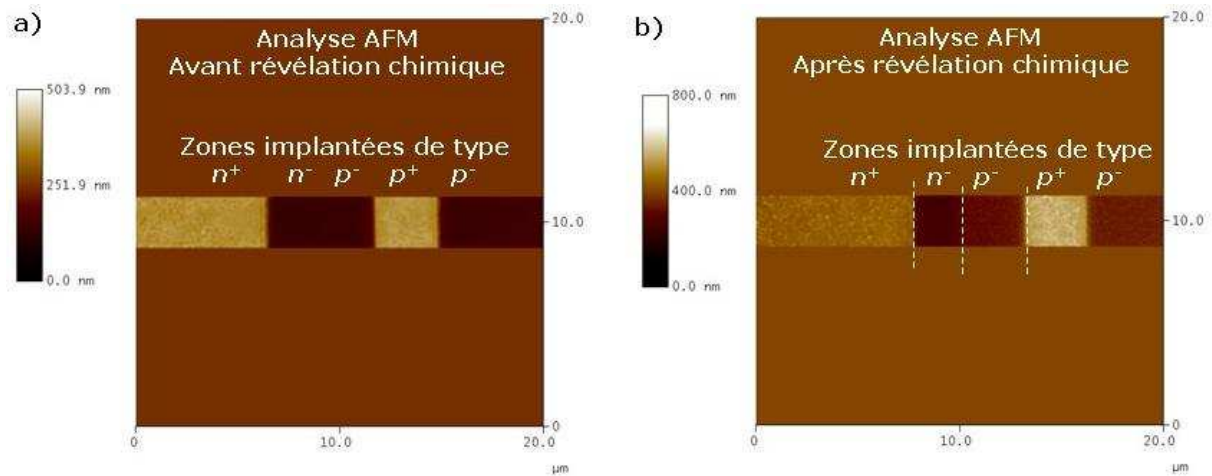


Figure IV-29 : Image AFM de la surface de la diode a) avant la révélation chimique et b) après la révélation chimique REV4 15 secondes.

Les contrastes de la figure IV-29 permettent à peine de visualiser la jonction  $n^-p^-$ . En revanche, ils permettent de visualiser une différence entre la zone  $n^+$  et la zone  $p^+$  (figure IV-29b). Pour avoir plus d'informations sur l'effet de la révélation chimique nous utilisons, comme en SCM et SSRM, le graphique de l'intensité du signal AFM. Nous avons superposé, sur la figure IV-30, les hauteurs mesurées en AFM avant et après la révélation chimique.

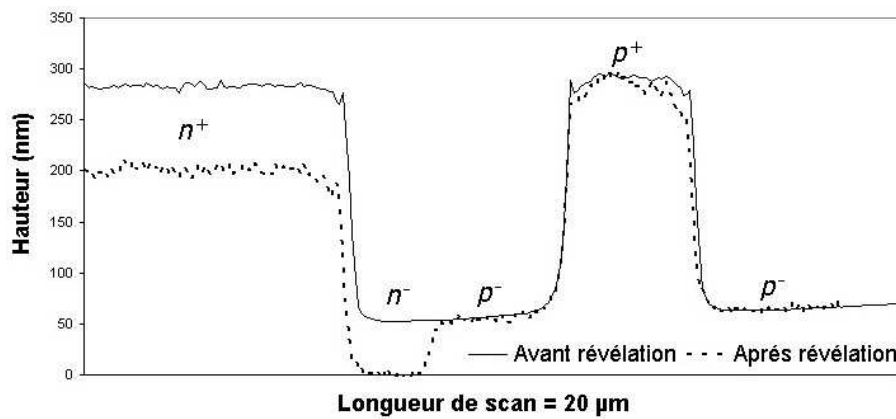


Figure IV-30 : Analyse de la surface de la diode par AFM avant et après la révélation chimique.

Dans ce cas, les quatre zones implantées peuvent être identifiées par association avec le schéma des implantations. Nous constatons que la solution REV4 attaque les zones implantées de type  $n$ . Nous observons un effet de gravure de la zone de type  $n^+$  invisible en MEB. De plus, nous pouvons mesurer avec précision la jonction  $n^-p^-$  de diffusion après

fabrication. La longueur de la zone gravée, correspondant à la zone implantée de type  $n^-$ , est  $2.18 \pm 0.01 \mu\text{m}$  (la mesure a été réalisée à la surface en se référant à la diode avant révélation) et la longueur la zone non gravée, qui correspondant à la longueur de diffusion de la zone implantée de type  $p^-$ , est  $3.12 \pm 0.01 \mu\text{m}$ . On constate sur la figure IV-30 que la REV4 a également attaqué la paroi verticale de la zone implantée de type  $n^+$ . La mesure précédente de la zone de type  $n^-$  gravée est en fait la somme de la longueur réelle de la zone implantée de type  $n^-$  et de la perte de matière de la paroi due à la révélation (zone implantée de type  $n^+$ ). On prend en compte la perte de matière en se référant au bord de la diode avant révélation chimique. Après prise en compte de cette perte de matière, la longueur de diffusion de la zone implantée de type  $n^-$  est alors de  $1.94 \pm 0.01 \mu\text{m}$ . Les mesures de la jonction  $n^-p^-$  sont alors les mêmes que celles obtenues en SCM.

Pour compléter l'étude, nous avons réalisé une révélation de jonctions sur l'échantillon de référence en coupe. Nous l'avons préparé par micro-clivage et révélé avec la REV4 pendant 15 secondes. La figure IV-31 montre la visualisation MEB de la coupe de la diode après la révélation chimique.

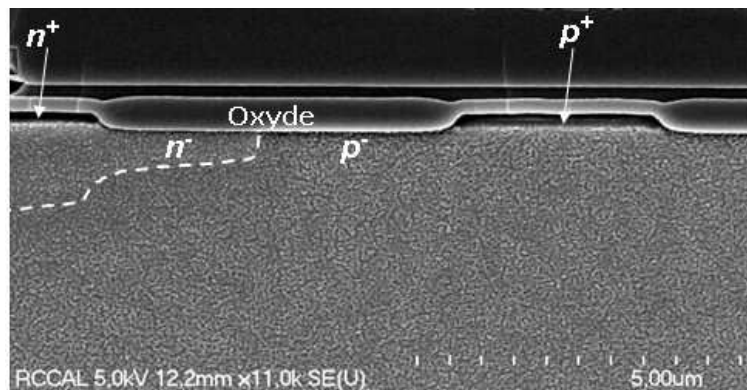


Figure IV-31 : Visualisation MEB de la diode en coupe après révélation chimique.

La visualisation MEB de la diode permet de localiser correctement les zones fortement dopées de type  $n^+$  et de type  $p^+$ . En revanche, en coupe la révélation parvient à peine à révéler la jonction  $n^-p^-$ . Cette jonction peut être mise en évidence grâce à une différence de rugosité. La mesure de la longueur de la jonction  $n^-p^-$  n'est pas possible en coupe sur l'image MEB.

#### IV.3.2 *Etude de la révélation chimique associée à une technique de visualisation*

Dans ce paragraphe, nous allons discuter des spécificités de la méthode de révélation chimique associée à une technique de visualisation. Nous adopterons la même approche que celle utilisée dans le paragraphe précédent consacré aux techniques de champ proche électrique. Nous aborderons les aspects liés à la résolution spatiale, la quantification, la reproductibilité et aux limites de cette technique. Pour mettre en évidence plus précisément l'intérêt de cette méthode en microélectronique et pour l'étude de la diffusion en deux dimensions, nous avons choisi des échantillons spécifiques.

##### IV.3.2.1 Résolution spatiale

La résolution spatiale est la précision de mesure de l'effet de la révélation chimique sur l'échantillon. La résolution de la mesure avec le MEB dépend de la dextérité et du jugement de l'expérimentateur, ainsi que du grandissement de l'image à laquelle elle est réalisée. La résolution de la mesure au MEB ne peut donc pas être évaluée d'une façon générale.

Comme nous l'avons déjà signalé, la résolution de la mesure avec l'AFM dépend du rayon de courbure de la pointe. Les pointes AFM permettent d'obtenir des images avec une meilleure résolution spatiale que celles obtenues en modes électriques, car elles ne sont pas recouvertes de revêtement conducteur et elles sont soumises à moins de contraintes mécaniques lors du balayage.

Indépendamment de la technique de visualisation (MEB ou AFM), la mesure de la zone gravée correspond au résultat de l'attaque chimique sur la surface. Un temps de révélation mal contrôlé peut entraîner une sous gravure ou une sur gravure de la zone implantée, faussant ainsi les mesures de ces zones. On ne parlera donc pas de résolution de la révélation chimique mais plutôt de vitesse d'attaque.

##### IV.3.2.2 Quantification

La quantification est liée à la sensibilité de la solution chimique et à la vitesse de réaction. Elle est indépendante de la technique de visualisation comme nous l'avons montré sur l'étude de l'échantillon de référence. Nous avons identifié les zones en fonction du dopage mais nous n'avons pas pu avoir d'informations quantitatives. Pour ce faire, il faudrait étudier les vitesses d'attaque en fonction du dopage. Cette étude est, par exemple, possible en se servant de

l'AFM. Par expérience, nous savons que notre révélation chimique attaque préférentiellement les zones fortement dopées, puis les faiblement dopées et ensuite le silicium non dopé. Pour les « révélations » utilisées au laboratoire de STMicroelectronics, nous savons que le temps préconisé pour visualiser les zones fortement dopées est de 2 secondes pour la REV2 et de 15 secondes pour la REV4. Pour visualiser les zones faiblement dopées, le temps préconisé est de 4 secondes pour la REV2 et de 20 secondes pour la REV4. Lors de la révélation des zones faiblement dopées, les zones fortement dopées sont sur-gravées et donc deviennent inexploitable.

En AFM, on peut calibrer les vitesses d'attaque des révélations chimiques et les adapter à chaque type d'implantation. En prenant des échantillons dont le niveau de dopage est connu, il serait possible de définir la vitesse d'attaque d'une solution pour chacun des niveaux de dopage, en mesurant la profondeur de la zone gravée. Cela permettrait ainsi d'établir des temps de révélation précis pour chaque niveau de dopage. La quantification se ferait en corrélant la profondeur gravée à une concentration. La maîtrise des aspects de quantification pourrait nous permettre d'éviter des phénomènes gênants comme la sous-gravure, la sur-gravure, les excès de rugosité, etc... Nous n'avons pas pu réaliser ces calibrations faute de temps à y consacrer.

#### IV.3.2.3 Reproductibilité

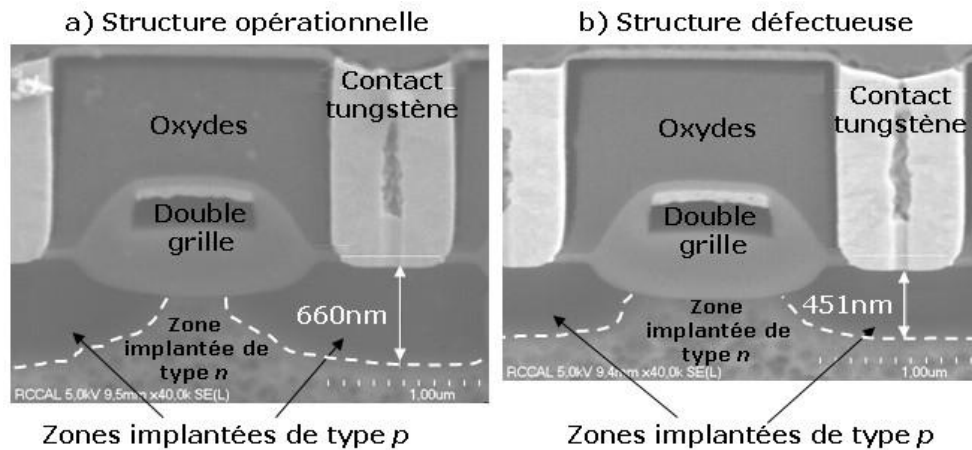
La révélation chimique est une technique très reproductible à condition de la réaliser toujours dans les mêmes conditions expérimentales. Les solutions chimiques sont très sensibles à la lumière et aux rayons UV, il faut donc toujours les utiliser sous la même luminosité. Les solutions sont plus efficaces lorsqu'elles viennent d'être préparées, une solution trop « vieille » nécessitera d'augmenter le temps de révélation. Pour une bonne reproductibilité, le temps de révélation doit être toujours le même. Une révélation de 30 secondes sera plus facilement reproductible qu'une révélation de 2 secondes.

#### IV.3.2.4 Applications en microélectronique

Dans ce paragraphe, nous allons montrer, au travers de cas concrets, l'intérêt d'utiliser la révélation chimique associée à des techniques de visualisation, pour mesurer la distribution en deux dimensions des dopants résultant de la diffusion pendant le procédé de fabrication. Comme pour l'approche électrique, deux types d'application sont possibles, la métrologie et

l'analyse de défaillance. Nous allons présenter trois cas d'analyse de défaillance pour illustrer l'intérêt des révélations de jonctions, nous ne développerons pas les aspects liés à la métrologie, ceux-ci étant inclus dans ces exemples.

Le premier cas choisi est une analyse de la distribution des dopants en coupe par révélation chimique. C'est la même problématique que celle présentée dans le paragraphe IV.2.2.4 mais sur un transistor de test différent. On étudie deux transistors de test qui présentaient une différence du courant de fuite d'une décade entre la structure opérationnelle et la structure défectueuse. Nous avons découpé une structure opérationnelle et la structure défectueuse par FIB et nous les avons révélées 15 secondes avec la REV4, en même temps, dans les mêmes conditions expérimentales, puis les avons visualisées en MEB (figure IV-32).

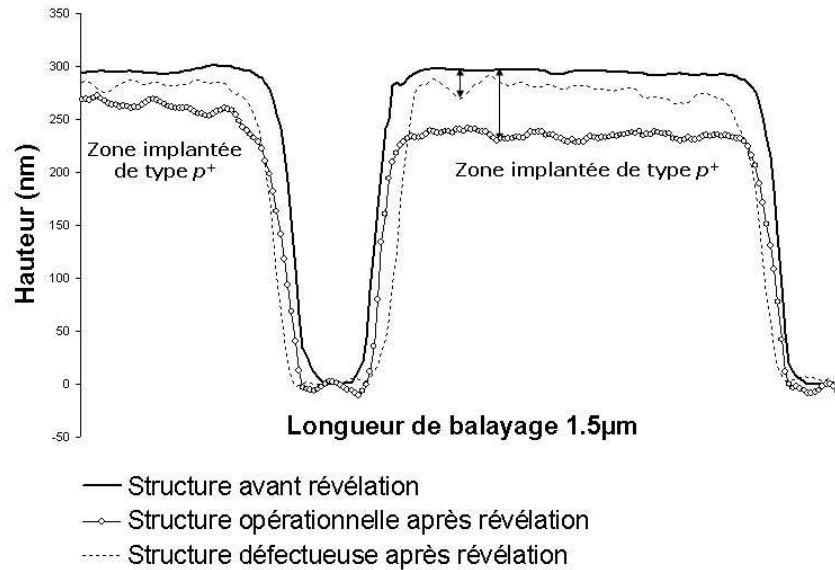


**Figure IV-32 : Analyse de défaillance d'un transistor de test visualisé en MEB après révélation chimique.**

Nous observons sur la figure IV-32 une différence de profondeur d'implantation de la zone implantée de type  $p$  entre les deux structures. Cette différence de profondeur d'implantation explique la différence d'une décade du courant de fuite observé. L'origine de cette différence de profondeur d'implantation vient d'un reste de résine sur le silicium pendant l'implantation qui réduit la profondeur d'implantation et par conséquent la zone diffusée.

Le second cas concerne la même chaîne de contacts implantés de type  $p$  que celle présentée dans le paragraphe IV.2.2.4. Après l'analyse SCM, nous avons révélé la structure opérationnelle et la structure défectueuse avec la REV2 pendant 3 secondes, puis nous les avons analysées en AFM. La figure IV-33 présente la superposition des graphiques de l'intensité des signaux AFM avant et après révélation chimique de la structure opérationnelle et de la structure défectueuse.

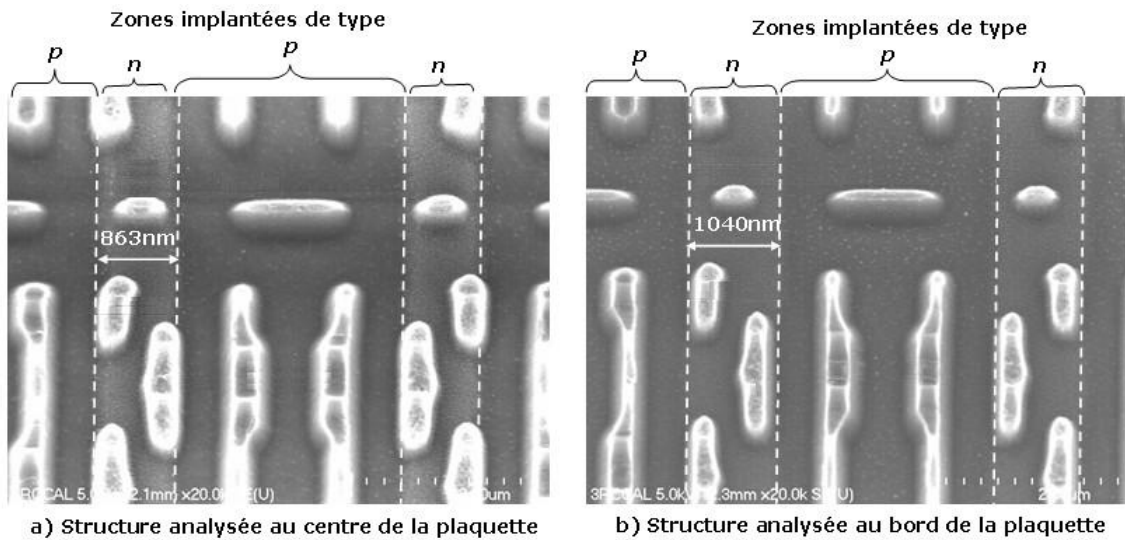




**Figure IV-33 : Analyse de défaillance d'une chaîne de contacts visualisée en AFM après une révélation chimique.**

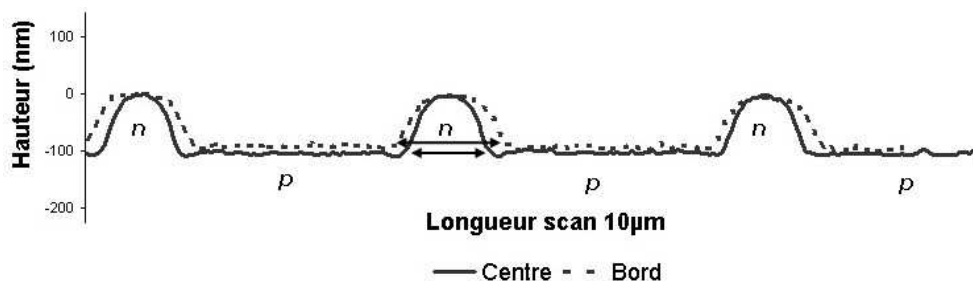
Nous observons une différence de la profondeur gravée entre les deux structures. Sur la structure défectueuse, les zones implantées de type  $p$  de la structure défectueuse ont été gravées sur une profondeur d'environ 20 nm, alors que sur la structure opérationnelle, la profondeur gravée est d'environ 65 nm. Cette différence de gravure entre les structures défectueuse et opérationnelle s'explique par une différence de concentration de l'implant dans les deux structures. La révélation ne se fait pas à la même vitesse. Nous arrivons donc à la même conclusion qu'en SCM : Cette différence de dose de l'implant de type  $p$  explique le problème de conduction du courant. L'origine de ce problème a été identifié comme étant un recuit trop long de la structure défaillante ce qui a entraîné une diffusion plus en profondeur de l'implant de type  $p$ , rendant la concentration superficielle en dopant plus faible.

Le dernier cas d'analyse présenté dans ce paragraphe concerne une zone mémoire d'une RAM (Random Access Memory) composée d'une alternance d'implants de type  $n$  et d'implants de type  $p$ . Les mémoires au centre de la plaquette et en bord de la plaquette ne présentaient pas la même fiabilité au niveau de l'écriture de la mémoire. Nous avons isolé deux mémoires, une structure du centre de la plaquette et une du bord. Nous les avons préparées chimiquement et nous les avons révélées avec la REV4 pendant 15 secondes. Nous avons ensuite visualisé les deux structures en MEB (figure IV-34) et en AFM (figure IV-35) pour avoir un maximum d'informations.



**Figure IV-34 : Analyse de défaillance réalisée avec une révélation de jonction REV4 pendant 15 secondes et visualisée en MEB.**

La figure IV-34 est une visualisation MEB en vue de dessus des deux structures révélées 15 secondes avec la REV4. Nous ne nous sommes intéressés qu'à la largeur de l'implant de type  $n$ , et pas aux motifs de silicium (en blanc sur la figure IV-34). L'observation MEB de la révélation montre une différence de la largeur de l'implant de type  $n$  entre le bord et le centre de la plaquette. La mesure MEB indique que la largeur de l'implant de type  $n$  au centre est d'environ 863 nm et d'environ 1040 nm en bord de plaquette. L'implant de type  $n$  a plus diffusé au bord de la plaquette qu'au centre, probablement à cause d'une inhomogénéité de température d'un des fours de recuit du procédé de fabrication. Pour être plus précis dans nos mesures, nous avons aussi visualisé les deux structures précédentes en AFM. L'AFM est réalisée dans une zone sans motif de silicium (motifs blanc sur la figure MEB IV-34). La figure IV-35 montre la superposition des données AFM de la structure du centre et de la structure du bord de la plaquette.



**Figure IV-35 : Analyse de défaillance réalisée avec une révélation de jonction REV4 pendant 15 secondes et visualisée avec l'AFM.**

La mesure AFM indique aussi une différence de largeur de l'implant de type  $n$ , estimée à 916 nm au centre et à 1480 nm au bord de la plaquette confirmant la plus grande diffusion de l'implant de type  $n$  au bord de la plaquette.

Que ce soit la visualisation MEB ou AFM, cette différence de largeur de l'implant de type  $n$  montre une différence de la concentration de cet implant. Pour chaque technique de visualisation, les mesures au centre et au bord ont été réalisées dans les mêmes conditions. La différence de mesure entre les observations AFM et MEB vient de la précision de mesure. La mesure AFM est plus précise, pour les raisons évoquées précédemment.

On peut donc dire que l'utilisation de l'AFM après révélation chimique est mieux adaptée aux cas d'analyse de défaillance où une comparaison entre deux structures peut être faite. Elle permet une mesure précise de l'effet de la révélation.

#### IV.3.2.5 Limitations

Outre les limitations MEB et AFM dont nous avons parlé précédemment, la solution chimique choisie peut également présenter des limitations. Les solutions actuelles sont trop agressives et le temps de révélation pas assez reproductibles sur les distributions d'implants utilisés lors de la fabrication des circuits. L'idéal serait d'obtenir une solution chimique qui permette une révélation avec un temps de réaction maîtrisé et reproductible, de 20 à 30 secondes, qui aurait une grande sélectivité sur la nature du dopant et sur son niveau de dopage. De plus, la révélation doit avoir une grande sensibilité et permettre de révéler les implants d'extrême surface. Pour répondre à ces demandes, nous avons identifié deux solutions potentiellement intéressantes : le SOPORI [SOP84] et le DASH [DAS56].

Les essais effectués ont montré que le SOPORI, sur l'échantillon de référence, apporte les mêmes résultats que la REV4 mais avec un temps très réduit de l'ordre de la seconde, donc trop court. Il faudrait arriver à ralentir la vitesse de réaction de cette solution, soit en la diluant soit en augmentant la proportion du régulateur de vitesse d'oxydation (l'acide acétique). Les essais effectués avec le DASH sur l'échantillon de référence ont montré que cette solution chimique commence à attaquer les zones fortement dopées (type  $n^+$  et type  $p^+$ ) au bout de 10 minutes. Ce temps de réaction est beaucoup trop long. Cette solution serait intéressante pour révéler les implants de l'extrême surface à condition d'accélérer sa vitesse de réaction. Outre ces deux révélations, la recherche d'autres solutions n'est pas à exclure.

#### IV.4 CONCLUSION

Notre objectif, dans ce chapitre, était de caractériser la diffusion en deux dimensions. Pour se faire, nous avons commencé par étudier les techniques de caractérisation bidimensionnelle. Nous avons exposé les procédures expérimentales relatives à la préparation d'échantillons, que se soit en vue dessus, par la face arrière ou en coupe. Nous avons utilisé un échantillon de référence, que nous avons caractérisé avec deux approches, électrique et topographique. L'approche électrique est réalisée avec les techniques en champ proche, SCM et SSRM. L'approche topographique est faite par révélation chimique suivie d'une visualisation MEB ou AFM. Les résultats que nous avons obtenus nous ont permis de discuter des spécificités de chaque technique au travers de travaux exploratoires. Nous avons exploré les aspects suivants : la résolution spatiale, la quantification, la reproductibilité, les applications en microélectronique et les limitations de chaque technique.

Nous avons utilisé toutes ces techniques, SCM, SSRM et révélation chimique pour mesurer la jonction  $n^-p^-$  de diffusion après fabrication d'une structure que nous avons choisie comme référence. Les résultats sont résumés dans la figure IV-36 :

	SCM	SSRM	Révélation chimique + Visualisation MEB	Révélation chimique + Visualisation AFM
Largeur implant de type $n^-$ ( $\mu\text{m}$ )	$1.95 \pm 0.02$	Non mesurable	$1.97 \pm 0.05$	$1.94 \pm 0.01$
Largeur implant de type $p^-$ ( $\mu\text{m}$ )	$3.13 \pm 0.02$	Non mesurable	$3.60 \pm 0.05$	$3.12 \pm 0.01$

Figure IV-36 : Tableau récapitulatif de la longueur de jonction  $n^-p^-$  de la diode de référence.

Toutes ces techniques (SCM, SSRM et révélation chimique) permettent la caractérisation bidimensionnelle des profils d'implantation. Elles apportent chacune des informations différentes mais complémentaires. Leur utilisation dépendra de l'échantillon et de la caractérisation souhaitée (détermination du type d'implants, variation de dose, visualisation de profil, mesure des dimensions etc...). Toutes ces techniques peuvent être utilisées sur le même échantillon.

La SCM différencie très facilement une zone dopée de type  $n$  d'une zone dopée de type  $p$  mais avec des difficultés lorsqu'il s'agit de zones fortement dopées. La SSRM est plus

adaptée pour repérer une différence de doses entre deux zones. Ces techniques en champ proche électrique (SCM, SSRM) sont bien adaptées à l'étude de la diffusion bidimensionnelle même si la taille des dispositifs fabriqués industriellement est proche des limites de résolution de ces techniques.

La révélation chimique associée à une observation MEB donne l'allure de la distribution des dopants alors que, lorsqu'elle est associée à l'AFM, on peut effectuer des mesures précises de l'attaque chimique et donc de la distribution en deux dimensions. La révélation chimique associée à l'AFM présente, à notre avis, un intérêt majeur en microélectronique pour l'analyse de défaillance à condition de maîtriser parfaitement la révélation chimique. C'est potentiellement une technique d'avenir à développer pour l'analyse de défaillance et la caractérisation physique en milieu industriel.

La figure IV-37 résume les domaines d'utilisation des techniques.

	Distinction type $n$ et type $p$	Fortement dopé Sans distinction du type de dopant	Faiblement dopé Sans distinction du type de dopant
SCM	+++	+	+++
SSRM	0	++	+
Révélation chimique	+	+++	+

**Figure IV-37 : Récapitulatif des domaines d'utilisation des différentes techniques de caractérisation 2D des implants.**

Les travaux exposés dans ce chapitre ont permis de mettre en place les techniques de caractérisation bidimensionnelle au laboratoire de STMicroelectronics et sur la plateforme de caractérisation de CIMPACA (Centre Intégré de Microélectronique Provence-Alpes-Côte d'Azur). Nous avons développé et appris à maîtriser leurs utilisations pour que, par la suite, ces techniques puissent être utilisées pour des études de diffusion plus approfondies en deux dimensions, la diffusion de dopants étant un des axes majeurs développés au sein de l'équipe RDI (Réactivité et Diffusion aux Interfaces) de l'IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence).

## Références

- [ADR07] J. Adrian, N. Rodriguez, F. Essely, G. Haller, C. Grosjean, A. Portavoce and C. Girardeaux, “Investigation of a new method for dopant characterization”, *Microelectronics and reliability*, 47, 1599 (2007).
- [ALV03] D. Alvarez, J. Hartwich, M. Fouchier, P. Eyben and W. Vandervorst, “Sub-5-nm-spatial resolution in scanning spreading resistance microscopy using full-diamond tips”, *Appl. Phys. Lett.*, 82(11), 1724 (2003).
- [BAB01] N. Baboux, “Analyse ultime par spectrométrie de masse des ions secondaires des matériaux de la microélectronique avancée : Contribution à l’interprétation des profils de bore dans le silicium”, Thèse INSA Lyon 01ISAL0083, (2001).
- [BIL05] L. Billot, L. Berguiga, M.L. de la Chapelle, Y. Gilbert and R. Bachelot, “Production of gold tips for tip-enhanced near-field optical microscopy and spectroscopy: analysis of the etching parameters”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 31, 139 (2005).
- [BOW01] O. Bowallius and S. Anand, “Evaluation of different oxidation methods for silicon for scanning capacitance microscopy”, *Materials science in semiconductor processing*, 4, 81 (2001).
- [BREZ03] W. Brezna, H. Wanzenböck, A. Lugstein, E. Bertagnolli, E. Gornik and J. Smoliner, “Focused Ion Beam induced damage in silicon studied by scanning capacitance microscopy”, *Semicond. Sci. Technol.*, 18, 195 (2003).
- [CIA01] M. Ciappa, M. Stangoni, L. Ciampolini, P. Malcerti and W. Fichtner, “Modeling the transfert characteristic and harmonic distortion effects in scanning capacitance microscopy measurements”, *IEE Instrumentation and Measurement Technology Conference Budapest*, (2001).
- [CIA02] L. Ciampolini, “Scanning Capacitance Microscope Imaging and Modelling”, *Series in microelectronics 130*, Ed. Hartung-Gorre, (2002).
- [DAS56] W.C. Dash, “Copper Precipitation on Dislocations in Silicon”, *J. Appl. Phys.*, 27(10), 1193 (1956).
- [EGE04] R. F. Egerton, P. Li and M. Malac “Radiation damage in the TEM and SEM”, *Micron* : 1993, 35 (6), 399 (2004).

- [EYB03] P. Eyben, N. Duhayon, D. Alvarez and W. Vandervorst, "Accessing the resolution limits of scanning spreading resistance and scanning capacitance microscopy", Proceeding International conference on characterization and metrology for ULSI technology, 83, 678 (2003).
- [FILL04] D.K. Fillmore and S. Wang, "Investigation of low-energy Focused Ion Beam milling for scanning capacitance microscopy sample preparation", Proceeding from the 30<sup>th</sup> International Symposium for Testing and Failure Analysis, 350 (2004)
- [FOU05] M. Fouchier, P. Eyben, G. Jamieson and W. Vandervorst, "Topside release of atomic force microscopy probes with molded diamond tips, Microelectronic Engineering", 73 (2005).
- [GOG2] D. Goghero, V. Raineri and F. Giannazzo, "Study of interface states and oxide quality to avoid contrast reversal in scanning capacitance microscopy", Appl. Phys. Lett., 81(10), 1824 (2002).
- [HAN00] T. Hantschel, P. Niedermann, T. Trenker and W. Vandervorst, "Highly conductive diamond probes for scanning spreading resistance microscopy", Appl. Phys. Lett., 76(12), 1603 (2000).
- [JARA02] K. Jarausch, J. Richards, L. Denney, A. Guichard and P. Russell, "Site specific 2-D implant profiling using FIB assisted SCM", Proceeding from the 28<sup>th</sup> International Symposium for Testing and Failure Analysis, 467 (2002).
- [LIN04] C. Lin and C. Chao, "SCM application in semiconductor failure analysis and possible solution for well inspection of advanced nanometer process", Proceeding from the 30<sup>th</sup> International Symposium for Testing and Failure Analysis, 673 (2004).
- [MUR07] H. Murray, R. Germanicus, A. Doukkali, P. Martin, B. Domenges and P. Decamps, "Analytic description of scanning capacitance microscopy", J. Vac. Sci. Technol., B 25(4), 1340 (2007).
- [OLB99] A. Olbrich, B. Ebersberger, C. Boit, Ph. Niedermann, W. Hänni, J. Vancea and H. Hoffmann, "High aspect ratio all diamond tips formed by focused ion beam for conducting atomic force microscopy", J. Vac. Sci. Technol., B 17(4), 1570 (1999).
- [RODR06] N. Rodriguez, J. Adrian, C. Grosjean, G. Haller, C. Girardeaux and A. Portavoce, "Evaluation of scanning capacitance microscopy sample preparation by focused ion beam", Microelectronics and reliability, 46, 1554 (2006).

[SOP84] B.L. Soporì, “A new defect etch for polycrystalline silicon”, J. Electrochem. Soc., 131(3), 667 (1984).

[YAM97] T. Yamamoto, Y. Suzuki, M. Miyashita, H. Sugimura and N. Nakagiri, “Development of a metal patterned cantilever for scanning capacitance microscopy and its application to the observation of semiconductor devices”, J. Vac. Sci. Technol., B 15(4), 1547 (1997).



## Conclusion générale

Les phénomènes de diffusion des dopants dans le silicium ont une importance grandissante dans les technologies actuelles et futures. En effet, les bilans thermiques diminuent avec les dimensions des dispositifs, et de nouveaux phénomènes de diffusion apparaissent lors de la fabrication de jonctions. Ainsi, la compréhension physique et la modélisation de ces phénomènes de diffusion sont importantes pour la réalisation et l'optimisation des jonctions.

La diffusion des dopants dans le silicium est un sujet de mieux en mieux compris et il existe actuellement de nombreux modèles décrivant plus ou moins bien la physique de ce problème. Cependant, à chaque nouvelle génération de composants, les plus anciens et plus simples de ces modèles ne peuvent plus décrire parfaitement l'ensemble des interactions régissant la diffusion.

Ces travaux de thèse traitent de l'étude de la diffusion des dopants dans le silicium, de la codiffusion arsenic-phosphore et du développement des méthodes de caractérisation unidimensionnelle et bidimensionnelle.

Gardant à l'esprit ces objectifs, nous avons dans un premier temps commencé par rappeler les principes de diffusion. Les mécanismes de diffusion sont principalement fondés sur les réactions entre les dopants et les défauts ponctuels. Ces défauts sont des auto-interstitiels (atomes de silicium en site interstitiel) et des lacunes (site substitutionnel vacant). La présence de ces défauts, qui est générée au cours des étapes technologiques (bombardements ioniques, oxydations, nitrurations), gouverne la diffusion des dopants. Nous avons donc défini les réactions et les mécanismes généraux de la diffusion des dopants, incluant l'ensemble des mécanismes entre dopants et défauts ponctuels hors équilibre, que nous utiliserons dans notre étude.

Le second chapitre de cette thèse est consacré à la description des techniques d'analyse des dopants utilisés lors de nos travaux. Le SIMS est la technique d'analyse unidimensionnelle par excellence. La révélation chimique, la SCM et la SSRM permettent d'obtenir des distributions en deux dimensions de l'implantation. Le simulateur peut simuler des profils d'implantation en une, deux ou trois dimensions à moindre coût, d'où l'intérêt de développer ces modèles.

Tout au long de l'étude de la diffusion unidimensionnelle du chapitre trois, le simulateur a été utilisé comme support à la compréhension et à la modélisation des phénomènes de diffusion. Nos mesures et simulations ont permis de calibrer le modèle de diffusion de l'arsenic seul en activant l'effet haute concentration. Le modèle de diffusion du phosphore seul n'a pas nécessité d'optimisations majeures. Nos expériences ont mis en évidence des effets de codiffusion. Nous observons une diffusion accélérée de l'arsenic et du phosphore dans la zone codiffusée. Dans cette zone, les profils suivent les règles de diffusion dans un milieu fini. Le profil de l'arsenic et celui du phosphore ont la même allure. Le modèle de simulation de l'arsenic et du phosphore atteint ses limites pour la simulation de l'effet de codiffusion en ne prenant en compte ni l'augmentation de la profondeur de diffusion ni l'effet transitoire. Nous pouvons expliquer l'accélération de la diffusion par deux interprétations, premièrement par la libération de défauts ponctuels lors de la formation et de la dissolution des clusters  $As_nV$ , et deuxièmement par un excès de lacune dans la zone de coexistence qui favorisent le phénomène de percolation. Nous expliquons l'effet transitoire par le temps de formation des clusters  $As_nV$ . Notre travail en simulation s'intègre dans celui des équipes TCAD de STMicroelectronics qui vont approfondir ces résultats pour ensuite les intégrer dans la prochaine version du simulateur.

La pertinence des paramètres expérimentaux a une grande importance. Ils engendrent des erreurs qui ne peuvent plus être négligées. Les conditions d'analyse des SIMS peuvent être source d'erreur et de mauvaise interprétation des résultats par rapport à d'autres paramètres expérimentaux, comme la température de recuit ou à l'état de la surface. Une correction de la queue des SIMS doit être envisagée à des énergies d'analyse supérieure à 3 keV.

Afin d'apporter plus d'informations à la compréhension des phénomènes de redistribution des dopants, une visualisation bidimensionnelle a de plus en plus d'intérêt pour comprendre la diffusion latérale de ces dopants sous les structures. Nous avons présenté, dans le chapitre quatre, plusieurs techniques de caractérisation des profils d'implantation. En fonction des méthodes, topographiques ou électriques, le type d'information sur les profils de dopants est différent. La SCM permet de différencier le type de dopage ( $n$  ou  $p$ ) mais avec une résolution latérale de 20 nm. La SSRM est la technique adéquate pour visualiser une différence du niveau de dopage entre deux zones avec une résolution de 10 nm. Ces deux techniques dépendent principalement de l'interaction de la pointe avec l'échantillon. Ce point est un facteur limitant en termes de résolution latérale, mais aussi de résolution en concentration. Face aux limitations des techniques électriques, la méthode topographique est une alternative

intéressante pour étudier la diffusion des dopants. La révélation chimique en est la base. La maîtrise de ces révélations couplées à une visualisation AFM peut permettre une attaque sélective par type de dopants, ou par niveau de dopage. Toutes ces techniques sont complémentaires, le choix de la méthode utilisée dépendra du type d'information recherchée. Nos travaux sur le développement des techniques de caractérisation en deux dimensions de la distribution des dopants devraient être poursuivis à l'IM2NP pour l'étude de la diffusion en deux dimensions au travers des techniques en champ proche électrique (SCM et SSRM). Quant à l'approche topographique, elle va être développée au sein du laboratoire d'analyse physique de STMicroelectronics pour des analyses de défaillance des structures fabriquées. Enfin, notre travail a permis la mise en place de procédures pour l'utilisation des techniques en champ proche électrique (SCM et SSRM) sur la plateforme caractérisation de CIMPACA.

Après avoir étudié en une dimension, la codiffusion arsenic-phosphore par l'outil classique SIMS et commencé l'étude en deux dimensions de la diffusion des dopants dans les structures de la microélectronique, nous pourrions prochainement aborder la diffusion en trois dimensions des dopants. Cette perspective est rendue possible par l'achat, au sein de l'équipe RDI de l'IM2NP, d'une sonde atomique tomographique laser. Les résultats qu'ils obtiendront, compléteront mon étude et seront dans la continuité de mes travaux.

## **Diffusion des dopants dans les dispositifs de la microélectronique : codiffusion de l'arsenic et du phosphore dans le silicium, étude unidimensionnelle et bidimensionnelle.**

La diffusion des dopants du Si dans les dispositifs de la microélectronique a été étudiée en 1 et 2 dimensions. Les effets de codiffusion de l'As et du P ont été caractérisés dans le but de la fabrication des « sources » et « drains » des dernières technologies de transistors (90 nm). Nous observons une accélération de la diffusion de l'As et du P lorsque ces 2 dopants sont présents en même temps dans le Si. Cet effet, qui dépend principalement de la dose d'As, semble provenir d'une modification des caractéristiques des clusters  $As_nV$  et d'un excès de lacunes dans la zone de coexistence. De plus, nous montrons que la diffusion des dopants peut être étudiée en 2 dimensions dans les dispositifs de la microélectronique, en utilisant les techniques de champ proche électriques (SCM, SSRM) et topographique (AFM). Du fait de leurs principes différents, ces techniques sont complémentaires. Elles trouvent une application en métrologie et en analyse de défaillance.

Mots clés : Diffusion, Codiffusion, Arsenic, Phosphore, Simulation, Modèle de diffusion, SCM, SSRM, AFM, Révélation Chimique.

## **Dopant diffusion in microelectronics devices: arsenic and phosphorus codiffusion in silicon, one-dimensional and two-dimensional studies.**

Si dopant diffusion in microelectronics devices has been studied in 1 and 2 dimensions. The codiffusion effects of As and P have been characterized for “drains” and “sources” fabrication of the latest transistor technology (90 nm). If these 2 dopants are concurrently located in Si, we observe an acceleration of As and P diffusion. This effect mainly depends on the As dose, and seems to be due to the modification of  $As_nV$  cluster characteristics and to an excess of vacancies in the coexistence area. Furthermore, we show that dopant diffusion can be studied in microelectronics devices in 2 dimensions using near field electrical (SCM, SSRM) and topographical (AFM) techniques. These techniques are complementary because of their different principles. They find applications in metrology and failure analysis.

Key words : Diffusion, Codiffusion, Arsenic, Phosphorus, Simulation, Diffusion model, SCM, SSRM, AFM, Chemical revelation.

IM2NP Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence

UMR CNRS 6242 – Université Paul Cézanne, Provence et Sud Toulon Var.

Faculté des sciences et techniques centre Saint Jérôme – Avenue Escadrille Normandie  
Niémen – Case 142 – 13397 Marseille Cedex 20